



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia Energia**

**ESTUDO DA VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE BIO-
ÓLEO A PARTIR DO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA
DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR**

**Autor: Alexssander Fernandes R.C. de Souza
Orientador: Prof. Juliana Petrocchi Rodrigues**

**Gama, DF
2013**



ALEXSSANDER FERNANDES ROCHA COSTA DE SOUZA

**PIRÓLISE RÁPIDA A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR PARA PRODUÇÃO
DE BIO-ÓLEO**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Juliana Petrocchi Rodrigues

Gama, DF

2013

Dedico este trabalho à Deus, aos meus pais, Marco Antônio e Ana Claudia, aos meus irmãos, Adriana, Anderson e Matheus e a todos que me apoiaram de forma irrestrita em todos os momentos da minha vida

AGRADECIMENTO

Esse trabalho é fruto de um grande esforço e dedicação que contou com o apoio de várias pessoas importantes para conclusão dessa etapa acadêmica. Devido a isso agradeço...

... a Deus, por me permitir chegar até aqui, finalizando esta etapa com muito sucesso e sabedoria.

... aos meus pais, que me apoiaram nesta caminhada tão difícil e cheia de obstáculos, investindo sempre em meus estudos e torcendo pela minha vitória sem deixar eu desistir.

... a minha irmã, Adriana, que sempre me incentivou e nos momentos mais difíceis da minha vida esteve ao meu lado, me dando muito amor e carinho para que eu não me desviasse dos meus objetivos.

... aos meus irmãos, que choraram comigo quando dos meus olhos saíram lágrimas.

... ao amor da minha vida, Sanlai, por sua compreensão, paciência, carinho e muito amor, me ajudando em todos os momentos dessa fase, desde uma simples correção de um texto até a produção de um trabalho, sempre acreditando em mim e apostando em nosso futuro.

... a minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Juliana, que apostou em meu potencial, me dando a oportunidade de realizar este trabalho de forma eficiente e bem sucedida.

... a minha colega de laboratório, Fernanda, que me ajudou na realização das análises e na execução dos procedimentos experimentais deste trabalho.

... ao meu amigo, Henrique, que sempre quando precisei tinha uma palavra amiga e de Deus para confortar meu coração.

... e a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigado!

Na vida de um homem não importa o tempo
que se leva para atingir o alvo e sim se
o objetivo planejado foi alcançado.

Alexssander Fernandes R. C de Souza.

RESUMO

Devido à crise do petróleo nos anos 70 e a necessidade de diminuir as emissões dos gases poluentes causadores do agravamento do efeito estufa, percebe-se a necessidade do desenvolvimento de novas fontes de energia capazes de suprir a demanda e abastecer os grandes mercados consumidores de forma eficiente e limpa. Neste contexto o seguinte trabalho se direciona para avaliar a produção do bio-óleo, detalhando sua forma de obtenção através do processo de pirólise rápida a partir do bagaço da cana-de-açúcar. Neste trabalho foram realizadas análises do bagaço da cana-de-açúcar, verificando o seu poder calorífico, sua análise elementar e imediata, o teor de materiais lignocelulósicos e foram realizados cálculos para determinação dos rendimentos mássicos e energéticos de bio-óleo em uma planta de pirólise rápida. O poder calorífico superior encontrado para o bagaço foi de 17,2356 MJ/Kg, sendo um valor significativo para a produção de energia, seja de forma térmica em usinas termelétricas, ou de forma química nas indústrias sucroalcooleiras de segunda geração. O processo de pirólise rápida tem como principal produto a produção do bio-óleo que se resume em um biocombustível com elevado poder calorífico e com potencial de se produzir a partir dele vários outros derivados. Assim, o processo de pirólise se mostra com grande potencial de desenvolvimento, pois os produtos formados por este processo poderão substituir futuramente os combustíveis de origem fóssil, contribuindo para sustentabilidade do meio ambiente e desenvolvimento do mercado energético.

Palavras-chave: pirólise rápida, bio-óleo, bagaço da cana-de-açúcar, biocombustível, biomassa.

ABSTRACT

Due to the oil crisis in the 70s and the need to reduce emissions of gases causing pollutants grievance greenhouse, realizes the need to develop new sources of energy capable of meeting the demand and supply the major markets in efficiently and cleanly form. In this context, the following work is directed to evaluate the production of bio-oil, detailing its creation manner through fast pyrolysis process from sugar cane bagasse. In this work, the analysis of bagasse was performed, checking the calorific power, the content of lignocellulosic materials and calculations to determine the mass and energy yields. The bagasse obtained a superior calorific value of 17,2356 MJ / Kg , with a significant value for the energy production, either in the form of thermal power plants , or chemical form sugarcane industries in the second generation . The pyrolysis process, wich has as main product the bio-oil, is shown with great development potential because the products formed by this reaction may eventually replace the fossil fuels , contributing to environmental sustainability and development of the energy market.

Keywords: Fast pyrolysis. Bio-oil. Bagasse from cane sugar. Biofuel. Biomass

Sumário

1. Introdução.....	5
2. Revisão bibliográfica.....	7
2.1 Histórico.....	7
2.2 Mercado Brasileiro e os Biocombustíveis	8
2.3 Biomassa	12
2.4 Caracterização da Biomassa.....	14
2.4.1 Propriedades físico – geométricas	15
2.4.2 Composições elementar e imediata	15
2.4.2.1 Composição elementar	15
2.4.2.2 Composição imediata	15
2.4.3 Tipos de bases para os dados da composição elementar e imediata	16
2.4.3.1 Base úmida ou de trabalho	16
2.4.3.2 Base seca	17
2.4.3.3 Base analítica	17
2.4.3.4 Base combustível.....	17
2.4.4 Poder calorífico	18
2.5 Bagaço da cana-de-açúcar.....	19
2.5.1 Morfologia da cana-de-açúcar	20
2.5.2 Composição química do bagaço	21
2.5.3 Análise elementar do bagaço	22
2.5.4 Análise imediata do bagaço	22
2.5.5 Poder calorífico do bagaço	23
2.6 Pirólise de materiais lignocelulósico.....	23
2.6.1 Parâmetros que influenciam na pirólise	24
2.6.2 Tipos de pirólise	26
2.7 Pirólise rápida do bagaço da cana-de-açúcar para obtenção de bio-óleo	27
2.7.1 Degradação química dos materiais lignocelulósicos.....	31
2.7.2 Processo de pirólise rápida	35
2.8 Bio-óleo.....	37
3. Objetivos	39
3.1 Objetivos gerais.....	39
3.2 Objetivos específicos.....	39
4. Procedimento Experimental.....	40
4.1 Análise da cana-de-açúcar.....	40
4.1.1 Análise imediata.....	40

4.1.1.1 Teor de umidade	41
4.1.1.2 Teor de voláteis	42
4.1.1.3 Teor de cinzas	43
4.1.1.4 Teor de carbono fixo	43
4.1.2 Análise elementar	44
4.1.3 Análise termogravimétrica	44
4.1.4 Poder calorífico superior	44
4.1.5 Teor de lignina	45
4.1.5.1 Teor de lignina solúvel	46
4.1.5.2 Teor total de lignina	47
4.2 Planta de Pirólise e Processos da Produção	48
4.3 Balanço de massa e energia para PPR-20	52
4.3.1 Balanço de massa no reator de pirólise	52
4.3.2 Cálculo do fluxo dos gases de saída	52
4.3.3 Balanço de energia	52
4.3.4 Cálculo dos rendimentos dos produtos	52
4.3.5 Eficiência energética de cada produto	53
5. Resultados e Discussões	54
5.1 Caracterização do bagaço da cana-de-açúcar	54
5.1.1 Análise imediata	54
5.1.1.1 Teor de umidade	54
5.1.1.2 Teor de voláteis	55
5.1.1.3 Teor de cinzas	55
5.1.1.4 Teor de carbono fixo	56
5.1.2 Análise elementar	56
5.1.3 Análise termogravimétrica	57
5.1.4 Poder calorífico superior	59
5.1.5 Teor de lignina	61
5.1.5.1 Teor de lignina solúvel	62
5.2 Balanço de massa e energia	63
6. Conclusão	69
7. Referência bibliográfica	70

Lista de Figuras

Figura 1: Participação na produção agrícola nacional por região	8
Figura 2: Reação de transesterificação de triglicerídeos	10
Figura 3: Ciclo do Carbono.....	12
Figura 4: Matriz Energética Brasileira 2011	12
Figura 5: Enlace glicosídico entre unidades de anidroglicose na macromolécula de celulose ...	13
Figura 6: Unidade monomérica da lignina.....	14
Figura 7: (A) Coniferil álcool; (B) Siringil álcool; (C) P-coumaril álcool.....	14
Figura 8: Co-geração com turbina a vapor.....	20
Figura 9: i) Foto do colmo da cana-de-açúcar; ii) Esquema do colmo	21
Figura 10: Rendimento de produtos em função da temperatura de operação	24
Figura 11: Rendimento dos produtos em relação a temperatura de pirólise	28
Figura 12: Rendimento dos produtos em relação ao tamanho da partícula.....	29
Figura 13: Influência da taxa de alimentação nos rendimentos	29
Figura 14: Rendimento dos produtos em relação ao fluxo de N ₂	30
Figura 15: Efeito da temperatura de condensação nos rendimentos dos produtos.....	31
Figura 16: Degradação da macromolécula de celulose	31
Figura 17: Formação de Levoglucosan durante a pirólise.....	32
Figura 18: Reação química entre o furfural e componentes fenólicos	32
Figura 19: Degradação da lignina	33
Figura 20: Produto da pirólise dos principais componentes da biomassa	34
Figura 21: Esquema conceitual do processo de pirólise rápida.....	35
Figura 22: i) Leito Fluidizado Borbulhante; ii) Leito Fluidizado Circulante	36
Figura 23: Foto aérea da fábrica e de sua lavoura.....	40
Figura 24: 1) Bagaço de cana cortado; 2) Trituração do bagaço; 3) Bagaço triturado e peneirado.	40
Figura 25: Pesagem das amostras.....	41
Figura 26: Estufa de secagem da marca DELEO	41
Figura 27: 1) Pesagem inicial da amostra; 2) Mufla a 950° C; 3) Amostra após a calcinação ...	42
Figura 28: 1) Pesagem da amostra com cadinho; 2) Mufla a 750°C; 3) Resfriamento do cadinho na dessacadora.....	43
Figura 29: Equipamento termogravimétrico DTG-60, SHIMADZU.....	44
Figura 30: 1) Aquecedor a 30°C; 2) Solução em Banho Maria; 3) Solução após Banho Maria. 45	
Figura 31: 1) Solução após autoclavagem; 2) Filtragem com cadinho filtrante; 3) Lignina fixada no cadinho (Lignina insolúvel); 4) Lignina solúvel presente na solução filtrada	46
Figura 32: Planta de pirólise rápida PPR-20, tecnologia bioware.....	48

Figura 33: Planta de pirólise rápida PPR-20, tecnologia bioware (Visão lateral).....	48
Figura 34: Esquema da Planta de Pirólise Rápida, modelo PPR-20, tecnologia Bioware	49
Figura 35: Diagrama de blocos	50
Figura 36: Diagrama de Fluxo	50
Figura 37: Diagrama de fluxo de entrada e saída dos materiais dentro do reator	52
Figura 38: Curva termogravimétrica do bagaço da cana-de-açúcar	57
Figura 39: Curva diferencial térmica do bagaço da cana-de-açúcar	58

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição elementar da biomassa (base seca)	15
Tabela 2: Composição imediata da biomassa (base seca)	16
Tabela 3: Poder calorífico superior da biomassa (base seca)	18
Tabela 4: Composição química do bagaço da cana-de-açúcar	21
Tabela 5: Análise elementar do bagaço da cana (base seca)	22
Tabela 6: Análise imediata do bagaço da cana (base seca)	22
Tabela 7: Poder calorífico do bagaço (base seca)	23
Tabela 8: Influência da temperatura na composição química das frações sólidas da pirólise de palha de arroz	25
Tabela 9: Rendimento dos produtos típicos obtidos pela pirólise	26
Tabela 10: Temperatura de decomposição	34
Tabela 11: Propriedades do Bio-óleo	37
Tabela 12: Condições e parâmetros do reator de pirólise	51
Tabela 13: Determinação do teor de umidade da amostra (T.U)	54
Tabela 14: Teor de umidade a base seca	54
Tabela 15: Determinação do teor de voláteis da amostra	55
Tabela 16: Determinação do teor de cinzas	55
Tabela 17: Análise elementar da amostra	56
Tabela 18: Teor de voláteis e de carbono fixo	60
Tabela 19: Teor de lignina da amostra	62
Tabela 20: Vazões mássicas de entrada e saída	63
Tabela 21: Análise imediata do carvão	64
Tabela 22: Energia consumida no sistema	64
Tabela 23: Balanço de massa e energia no reator	65
Tabela 24: Rendimento mássico dos produtos	65
Tabela 25: Rendimento energético dos produtos	66

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade americana de testes materiais);
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento;
DTA	Análise Diferencial termogravimétrica;
EPE	Empresa de Pesquisa Energética;
EUA	United States of American;
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;
PCI	Poder Calorífico Inferior;
PCS	Poder Calorífico Superior;
PCS _A	Poder Calorífico Superior Aproximado;
PCS _E	Poder Calorífico Superior a partir da análise elementar;
PCS _I	Poder Calorífico Superior a partir da análise imediata;
TGA	Análise Termogravimétrica

1.INRODUÇÃO

Derivados do petróleo e outros materiais de origem fóssil fazem parte da matriz energética mundial há mais de século e sua utilização possui uma série de desvantagens, tais como: encontra-se em regiões de difícil acesso, são fontes energéticas finitas, seu uso causa danos ambientais, entre outros (RODRIGUES, 2011). A transformação da biomassa em outros produtos com alto poder calorífico pode ser uma alternativa promissora para a produção de biocombustíveis devido ao seu baixo custo, grande disponibilidade e natureza renovável.

A biomassa vegetal denominada como material lignocelulósico é formada basicamente por três macromoléculas: celulose (polímero linear de moléculas de glicose); hemicelulose (polissacarídeos não celulósico) e lignina (estrutura rígida formada por moléculas polinucleadas); além de extrativos e materiais inorgânicos (KUMAR, 2008). Devido à sua grande disponibilidade, este material lignocelulósico pode ser um interessante material de partida para a produção de biocombustíveis obtidos por diferentes rotas que aproveitam sua energia química. A biomassa pode ser convertida em formas úteis de energia por diversos processos, que incluem a queima direta para geração de calor e eletricidade ou conversões por rotas termoquímicas e bioquímicas, para dar origem a biocombustíveis nas formas sólida (por exemplo, o carvão), líquida (biodiesel, bio-óleo, metanol e etanol) e gasosa (metano e hidrogênio) (BRUM, 2010).

Uma das principais rotas para o processamento da biomassa é a pirólise, que consiste em uma reação termoquímica de transformação da biomassa, através da quebra de suas ligações, em uma atmosfera com elevada temperatura (em torno de 500 °C) e em ausência de material oxidante (O₂). Este processo produz uma série de biocombustíveis que serão determinados de acordo com os parâmetros reacionais estabelecidos para o processo, tais como: temperatura, tempo de residência, taxa de alimentação, taxa de aquecimento e composição da biomassa (VELDEN, 2010).

O processo de pirólise envolve uma série de reações complexas que, aliado aos processos de transferência de calor e massa, resultam na produção de combustíveis com alto valor energético. Se a pirólise ocorrer em baixas temperaturas e com longo tempo de residência, a produção de materiais sólidos (carvão vegetal) será favorecida. Caso o tempo de residência seja curto e as temperaturas em torno de 500 °C tem o favorecimento da formação de líquidos (bio-óleo). Se a reação ocorrer na presença de altas temperaturas e longo tempo de residência tem nos produtos a maior parte constituída de gases não condensáveis (VELDEN, 2010).

O Bio-óleo formado na pirólise é um produto com elevado teor energético, e poderá ser o futuro substituto dos combustíveis fósseis. Ele é formado a partir de sucessivas reações de decomposição, condensação e polimerização, sendo constituído por uma mistura complexa de compostos orgânicos, livre de enxofre, com alto teor de oxigênio e com elevada acidez (CORTEZ, *et al*, 2008).

Atualmente, um dos maiores desafios da produção do bio-óleo é o desenvolvimento de plantas de pirólise em escala industrial, visando a sua aplicação como combustível para a produção de entalpia e energia elétrica, através de caldeiras, fornos, sistemas de geração estacionária e motores de combustão interna (CORTEZ, *et al*, 2008).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO

A evolução do homem trouxe a necessidade da procura de fontes de energia que fossem capazes de suprir suas necessidades e desenvolver seus meios. Neste âmbito, várias tecnologias foram desenvolvidas nos setores de produção e consumo que aumentaram significativamente a demanda por energia, que se intensificou a partir de meados do século XVIII com a revolução industrial e gerou profundas mudanças nas tecnologias alterando o processo produtivo do mundo em níveis econômico e social (GOLDEMBERG, *et al*, 1998).

A principal matéria prima demandada para a produção de energia durante o século XVIII até XIX foi o carvão mineral, na utilização em locomotivas e máquinas térmicas para geração de força motriz. A mudança desse cenário veio no início do século XX, com o desenvolvimento da usina petrolífera proporcionada pela descoberta de várias reservas de petróleo, inicialmente no Irã, mais tarde, em 1927, no Iraque, e em 1938 na Arábia Saudita (HENRIQUES, 2003).

A história do petróleo possui dois momentos importantes que descrevem crises que permitiram que países percebessem a necessidade de diminuir sua dependência deste combustível. A primeira foi em 1973, com a guerra entre Israel-Arábia, que levou a queda do crescimento econômico dos EUA e ao aumento da sua inflação. O segundo momento foi em 1978, com o bloqueio da exportação de petróleo pelo Irã devido à deflagração de uma revolução neste país, provocando um aumento nos preços de petróleo em 150% (HENRIQUES, 2003).

Após a percepção do quanto os combustíveis fósseis contribuem para a degradação do meio ambiente com a emissão de poluentes, provenientes da combustão, que agravam o efeito estufa provocando distorções climáticas e morfológicas na terra, iniciou-se uma corrida para produção de fontes alternativas que fossem capazes de suprir a demanda energética de forma eficiente e limpa (DA SILVA, *et al*, 2005).

Neste cenário foram desenvolvidas novas tecnologias que se utilizam de biocombustíveis como fonte de energia (DA SILVA, *et al*, 2005).

2.2 MERCADO BRASILEIRO E OS BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis são produzidos a partir da biomassa, são fontes de energia que não contribuem para o agravamento do efeito estufa devido ao fato dos gases gerados na queima serem reabsorvidos no crescimento da biomassa que o gerou, tendo assim um equilíbrio entre a emissão e absorção de poluentes. Os biocombustíveis ajudam na redução de poluentes na atmosfera, pois o oxigênio presente em sua composição reduz as emissões de monóxido de carbono (CO) quando adicionados aos combustíveis fósseis (PETROBRÁS, 2007).

A biomassa é um material vegetal orgânico que capta a energia proveniente do sol e armazena em forma de energia química, podendo ser originada de plantas, óleos vegetais, resíduos florestais, resíduos urbanos e de resíduos industriais (PETROBRÁS, 2007).

A produção agrícola no Brasil nos últimos anos obteve um grande crescimento, ocasionando consequentemente a geração de grande quantidade de resíduos vegetais. Constatou-se de acordo com o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) que a cana-de-açúcar, o milho e a soja representam as principais culturas cultivadas em solo nacional, representando respectivamente, 69,74%, 7,74% e 8,36% da produção nacional de insumos agrícolas, sendo a região Centro-Oeste responsável por 39,5% da produção total. As regiões Sul, Suldeste, Nordeste e Norte responsáveis, respectivamente, por 39,8%, 10,7%, 7,5% e 2,6% da safra referente ao mês de março de 2013 (IBGE, 2013).

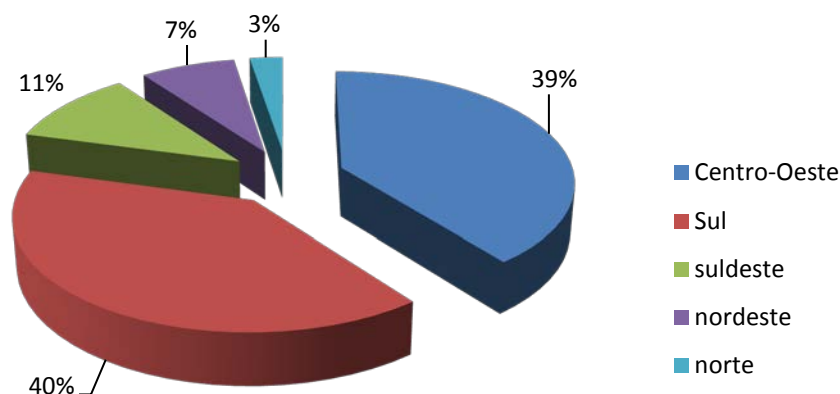


Figura 1: Participação na produção agrícola nacional por região. (adaptado IBGE 2013).

Os principais motivos referentes ao crescimento neste setor estão relacionados a um melhor planejamento da ação agrícola que resulta em uma menor expectativa de frustração da safra; e também as novas tecnologias implantadas no país (CORTEZ, *et al*, 2008).

Percebe-se que a produção da cana-de-açúcar ocupa a maior parte da produção agrícola, fato que deverá aumentar nos próximos anos devido ao crescimento do setor energético consumidor dos insumos agrícolas derivados deste material que são transformados e utilizados como biocombustíveis. A Companhia Nacional de abastecimento (Conab), vinculada ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), prevê na safra de 2013/2014 um crescimento de 11% na produção de cana-de-açúcar, o que totaliza 653,81 milhões de toneladas de insumo agrícola produzido (OLIVEIRA, 2013). Na safra sucroalcooleira 2012/2013 houve um crescimento de 1,5% da área nacional, isto é, crescimento de 123 mil hectares em relação a safra passada. A área total cultivada foi de 8.485 mil hectares, distribuídas em todos os estados produtores, resultando em uma produtividade média estimada em 69,4 toneladas por hectares, 3,5% maior em relação à safra 2011/2012, que foi de 67 t/ha (OLIVEIRA, 2013). Com isso, estima-se que a produção total de etanol deve chegar a 25,77 bilhões de litros contra 23,64 bilhões da safra de 2011/2012.

Este crescimento é resultado do aumento da produção e da expansão dos canaviais que foram incentivados pelos programas de financiamento do Governo Federal como por exemplo o Pró-álcool. Lançado na década de 1970, fez o etanol ganhar um grande impulso no mercado se tornando, definitivamente, uma fonte importante de energia para o país (OLIVEIRA, 2013). O Pró-álcool, Programa Nacional do Álcool, é um programa do Governo Federal, lançado em 14 de novembro de 1972 pelo decreto nº76.593, com o objetivo de desenvolver a produção e atender a demanda do mercado interno e externo estimulando a criação de políticas para a regulação dos combustíveis automotivos (BRASIL, 1975). De acordo com o decreto, a produção de álcool derivado da mandioca, da cana-de-açúcar, do milho ou de qualquer outro insumo agrícola deveria ser incentivada por meio da expansão da oferta de matérias-primas, da modernização e ampliação das destilarias existentes e da instalação de novas unidades produtoras, anexas a usinas ou autônomas, e de unidades armazenadoras (BRASIL, 1975).

Visto o elevado crescimento da demanda por etanol, o setor canavieiro do Brasil, de acordo com a Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE), terá o desafio de atingir uma produção, em 2020, de 1,2 bilhões de toneladas de cana-de-açúcar e 72,5 bilhões de litros de etanol (PODESTÀ, 2013).

O etanol é um composto orgânico oxigenado, que pode ser denominado também como álcool etílico. Sua maior utilização no Brasil é como combustível automotivo, podendo ser encontrado de duas formas: álcool hidratado, para carros a álcool ou *flex fuel*, e álcool anidro, que é adicionado à gasolina na proporção de 25%, de acordo com a portaria do MAPA, n° 105, do dia 28 de fevereiro de 2013 (BRASIL, 2013). A principal diferença entre eles se encontra no teor de água presente no produto: o álcool anidro possui 0,7% de água, enquanto o álcool hidratado possui cerca 7% de água (PETROBRÁS, 2007).

O etanol é produzido por meio do processo de fermentação do caldo extraído da cana-de-açúcar. Após esta etapa, o produto passa por várias fases até chegar no processo de destilação, onde será retirado o excesso de água e será adequado para o uso em automóveis (PETROBRÁS, 2007).

O etanol produzido a partir do caldo da cana de açúcar é classificado como um biocombustível de primeira geração. Os biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir de insumos agrícolas que competem com a indústria alimentícia, podendo ser extraídos através da fermentação alcoólica de açúcares vegetais da biomassa que contenham amido ou sacarose, como por exemplo, o milho, o trigo, o sorgo, a soja, a beterraba, a batata doce e a cana-de-açúcar. Outro biocombustível de primeira geração importante para o mercado energético brasileiro é o biodiesel, geralmente utilizado em motores de combustão interna e misturado ao óleo diesel em uma proporção de 5 %, segundo a norma da ANP. O biodiesel é constituído por uma mistura de alquilésteres de ácidos graxos, com cadeia linear, obtido de óleos vegetais e gorduras animais, através do processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação dos triglicerídeos em moléculas menores de ésteres, através de uma reação com alcoóis tendo como co-produto o glicerol, como mostra a figura 2 (LÔBO, *et al*, 2009).

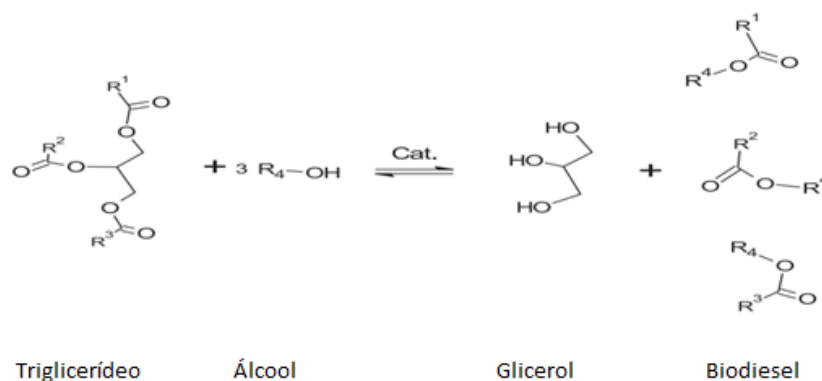


Figura 2. Reação de transesterificação de triglicerídeos (Fonte: Retirado de LÔBO, *et al*, 2009).

Mesmo os biocombustíveis de primeira geração sendo um meio para solucionar problemas ambientais, alguns impactos negativos ocorrerão devido a sua crescente produção. Pois, com o aumento da oferta, seria necessária a ampliação da utilização de terras com extensas áreas agricultáveis, o que implicaria na concorrência direta com a produção alimentícia levando consequentemente ao aumento dos preços dos alimentos e a uma menor produção deste setor (FIGUEIREDO, *et al*, 2009).

Para aliviar este problema tem se desenvolvido projetos e pesquisas para a produção de biocombustíveis de segunda geração. Eles são derivados da degradação da celulose, hemicelulose e lignina, presentes na madeira e nas partes não comestíveis dos vegetais, ou dos processos bioquímicos de óleos usados, e se definem por serem combustíveis originados da biomassa que não competem com o mercado alimentício. As principais características do desenvolvimento dos biocombustíveis de segunda geração são: possibilidade de utilização de madeira, resíduos orgânicos e resíduos de culturas agrícolas como matéria-prima; utilização de tecnologias que permitem países, que não tenham condições climáticas favoráveis para o cultivo das culturas convencionais, a produzirem biocombustíveis originados de diferentes biomassas; aumento da produtividade de biocombustíveis a partir de uma mesma área plantada, diminuindo a necessidade de novas áreas para produção, favorecendo assim o setor alimentício (IEA, 2010).

Atualmente, existem várias rotas tecnológicas para produção de biocombustíveis de segunda geração, a partir da biomassa sólida, mas que ainda não se consolidaram para produção em grande escala, devido a inviabilidade econômica e requisitos técnicos necessários para seu desenvolvimento. No âmbito dos processos de conversão da biomassa, há dois principais grupos de tecnologias direcionados a este fim: rotas bioquímicas e rotas termoquímicas (IEA, 2010).

As rotas termoquímicas ocorrem por meio da pirólise ou gaseificação, utilizando-se da energia térmica para transformação da bioamassa em produtos com alto poder calorífico. Já para a rota bioquímica, há, a partir de um pré-tratamento da biomassa, a hidrólise do material orgânico através dos processos químicos, caracterizados por mecanismos de transformação produzidos por catalisadores biológicos (IEA, 2010).

No Brasil, as tecnologias para biocombustíveis de segunda geração ainda estão limitadas a centros de pesquisas e produção em pequena escala, devido ao elevado custo de investimento para sua produção, quando comparado com os combustíveis fósseis ou mesmo com os diversos biocombustíveis de primeira geração (FERRARI, *et al*, 2005).

2.3 BIOMASSA

A biomassa é definida como qualquer material orgânico derivado de plantas e animais, tais como madeira, algas, resíduos agrícolas, industriais e orgânicos. A biomassa retira energia proveniente do sol e converte, através da fotossíntese, em energia química, armazenando-a em forma de vegetação terrestre e aquática. A vegetação quando utilizada como alimento por animais é convertida em biomassa animal por meio de suas excreções. Esses excrementos poderão ser usados como fonte de energia (CARDOSO, 2012).

Através da fotossíntese, o dióxido de carbono do ar é transformado em outras moléculas contendo carbono como os açúcares (Figura 3).

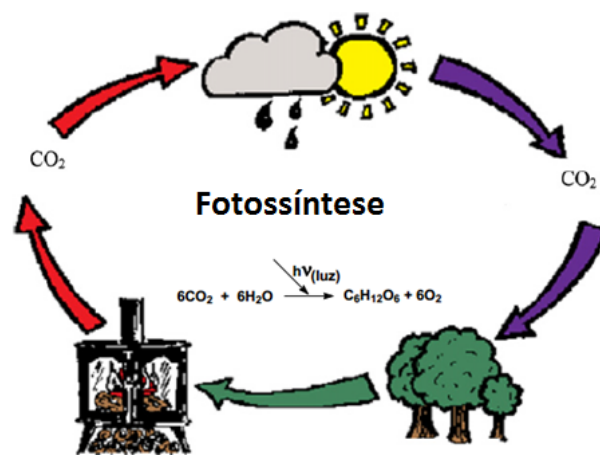


Figura 3. Ciclo do Carbono (Fonte: Adaptado de SAIDUR, *et al*, 2011).

A biomassa é classificada como a quarta fonte de energia no mundo, o que representa 14% do consumo mundial de energia. No Brasil, ela é a segunda maior fonte de energia consumida, representando 29% da matriz energética brasileira, superada apenas pelo petróleo, como mostra a figura 4 (EPE, 2012).

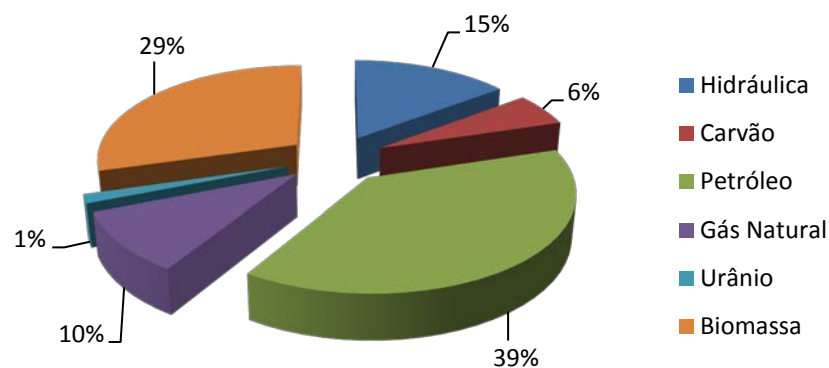


Figura 4: Matriz Energética Brasileira 2011 (Fonte: Adaptada de EPE, 2012).

A biomassa ocupa a mesma posição (2º lugar) entre as fontes de energia elétrica, ao responder por 6,5% da oferta no país. Só foi superada pelas hidrelétricas, que foram responsáveis pela produção de 81,7% da oferta total de energia elétrica no país, segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) de 2012.

A biomassa é constituída principalmente por quantidades variáveis de celulose, hemicelulose e lignina, também contém constituintes inorgânicos e uma fração de água. A celulose, hemicelulose e lignina compreendem cerca da metade do material vegetal produzido pela fotossíntese (SAIDUR, *et al*, 2011).

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e compostos orgânicos. É constituída por unidades de D-glicopirranose unidas linearmente por ligações glicosídicas β ,1-4, resultando em um polímero de alto peso molecular. A cadeia é formada pela perda de água entre moléculas de glicose. As unidades estruturais chamam - se de anidroglicose e estão unidas entre si através de ligações glicosídicas β ,1-4, como mostrado na figura 5 (CORTEZ, *et al*. 2008).

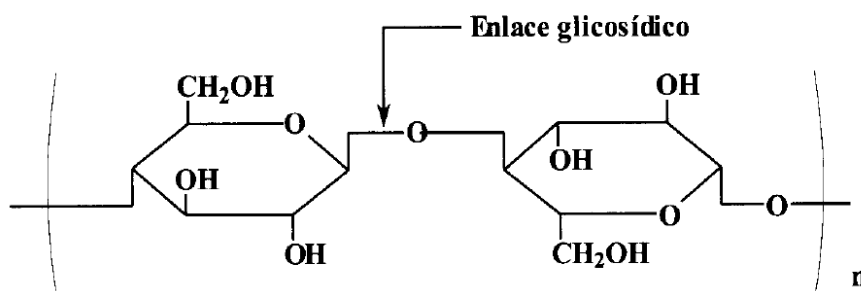


Figura 5: Enlace glicosídico entre unidades de anidroglicose na macromolécula de celulose.
(Fonte: Retirado de MESA PÉREZ. J. M., 2004, p. 13)

A celulose não é solúvel em água devido ao alto grau de ordenamento que apresentam suas moléculas, ligadas através de ligações de hidrogênio formando fibrilas. Essas fibrilas, por sua vez, se associam entre si, formando uma estrutura cristalina que não permite o acesso da água e outros solventes (SAIDUR, *et al*, 2011).

As hemiceluloses são um mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácido urônico, que podem ser lineares ou ramificados, são amorfos e possuem peso molecular relativamente baixo. As hemiceluloses são divididas em pentosanas e hexosanas. As pentosanas por hidrólise produzem pentoses. As pentoses são monossacarídeos com 5 átomos de carbono e a pentose mais frequente em sua estrutura é o xilano (SAIDUR, *et al*, 2011).

A lignina é uma macromolécula amorfa e fica associada à celulose na parede celular e possui a função de conferir impermeabilidade, rigidez e resistência aos tecidos vegetais. Ela é representada por um polímero cuja unidade estrutural repetitiva é o fenilpropano, como mostrado na figura 6.

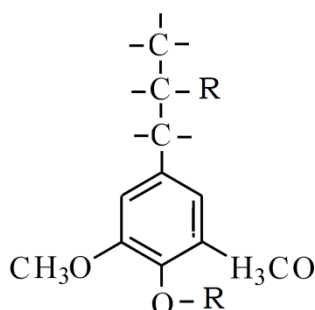


Figura 6: Unidade monomérica da lignina (Fonte: Adaptada de PERÉZ, 2004).

A ação do calor sobre a lignina provoca sua fragmentação e as unidades de fenilpropano se decompõem formando compostos aromáticos como o coniferil álcool, siringil álcool e o p-coumaril álcool (figura 7) (CORTEZ, *et al*, 2008).

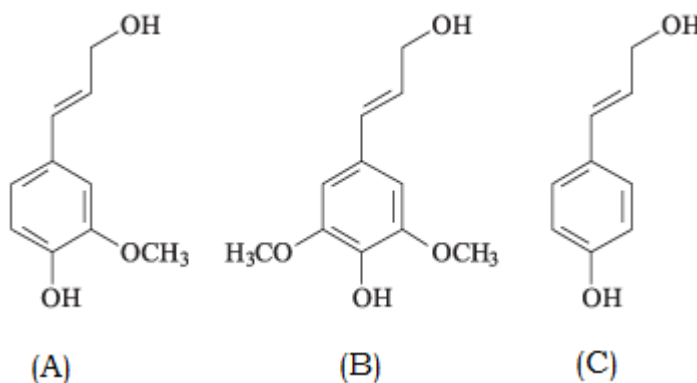


Figura 7: (A) Coniferil álcool; (B) Siringil álcool; (C) P-coumaril álcool
(Fonte: Adaptada de MOHAN, *et al*, 2006).

2.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Para caracterização da biomassa como um combustível é necessária a investigação de suas características fundamentais, para que se possa determinar suas propriedades físicas e químicas, determinado assim os seus potenciais de aplicação e avaliando sua utilização dentro de sua capacidade produtiva. Essas características fundamentais se resumem na análise das propriedades físico-geométricas, análise elementar, análise imediata e determinação do poder calorífico (CORTEZ, *et al*, 2008).

2.4.1 Propriedades físico-geométricas.

As propriedades físico-geométricas são determinadas a partir da densidade aparente, da porosidade do material, da esfericidade da amostra e da distribuição das partículas no conglomerado. As propriedades físico-geométricas são de grande importância para caracterização da biomassa, pois elas afetam diretamente nos processos de transferência de calor na reação, influenciando nos produtos formados pela pirólise (SÁNCHEZ, 1994).

2.4.2 Composições elementar e imediata

Para se determinar a potencialidade de um combustível e avaliar se este está sendo utilizado em sua plena capacidade se faz necessário a análise das composições químicas da amostra e de seu poder calorífico (LORA, *et al*, 2004).

2.4.2.1. Composição elementar

Esta análise caracteriza uma importante ferramenta para determinação dos processos decorrentes da combustão, podendo ser calculado através dela os volumes de ar utilizado no processo, o poder calorífico do combustível e os valores de entalpia da reação (LORA, *et al*, 2004).

A análise elementar de uma amostra verifica o conteúdo em porcentagem de massa de carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N), umidade (W) e material residual (A) (LORA, *et al*, 2004).

A tabela abaixo apresenta alguns dados referentes à análise da composição elementar de algumas biomassas a base seca.

Tabela 1. Composição elementar da biomassa (base seca).

Tipo de Biomassa	Composição Elementar (%)					
	C	H	O	N	S	A
Pínus	49,25	5,99	44,36	0,06	0,03	0,3
Eucalipto	49	5,87	43,97	0,3	0,01	0,72
Casca de arroz	40,96	4,3	35,86	0,4	0,02	18,34
Bagaço de cana	44,8	5,35	39,55	0,38	0,01	9,79
Casca de coco	48,23	5,23	33,19	2,98	0,12	10,25
Sabugo de milho	46,58	5,87	45,46	0,47	0,01	1,4
Ramos de algodão	47,05	5,35	40,77	0,65	0,21	5,89

Fonte: Adaptada de CORTEZ, *et al*, 2008.

2.4.2.2 Composição imediata.

Caracteriza as porcentagens de massa ou volume de carbono fixo (F), voláteis (V), umidade (W) e cinzas (A) (LORA, *et al*, 2004).

O conhecimento da composição imediata é de fundamental importância para o dimensionamento da fornalha e determinação das quantidades de ar primário e secundário necessárias para combustão. O teor de umidade do material orgânico tem influência direta na velocidade da reação, devido aos padrões termodinâmicos de transferência de calor envolvidos no interior no reator. A determinação dos voláteis tem papel fundamental para o período de ignição e para as etapas iniciais da combustão (LORA, *et al*, 2004).

O teor de umidade da amostra deve ser determinado por secagem, antes das respectivas análises e pode ser realizado colocando-se a amostra, até que a massa permaneça constante, em uma estufa calibrada para 105 ± 4 °C segundo o método ASTM D3173-73 (LORA, *et al*, 2004).

Segue abaixo a tabela 2 com algumas biomassas e suas respectivas composições imediatas.

Tabela 2. Composição Imediata da biomassa (base seca)

Tipo de Biomassa	Composição Imediata (%)		
	Voláteis (V)	Cinzas (A)	Carbono fixo (F)
Pínus	82,54	0,29	17,7
Eucalipto	81,42	0,79	17,82
Casca de arroz	65,47	17,89	16,67
Bagaço de cana	73,78	11,27	14,95
Casca de coco	67,95	8,25	23,8
Sabugo de milho	80,1	1,36	18,54
Ramos de algodão	73,29	5,51	21,2

Fonte: Adaptada de CORTEZ, *et al*, 2008.

2.4.3 Tipos de bases para os dados da composição elementar e imediata.

Os dados para determinação das composições imediatas e elementares podem ser expressos de 4 formas: base úmida ou de trabalho, base seca, base analítica e base combustível.

2.4.3.1 Base úmida ou de trabalho

Representa o combustível em seu estado natural, levando em consideração a umidade e os componentes químicos que são apresentados no momento da queima, conforme as equações 1 e 2 (LORA, *et al*, 2004).

- Elementar: $C^t + H^t + O^t + N^t + S^t + A^t + W^t = 100\%$ (Eq. 1)

- Imediata: $F^t + W^t + V^t + A^t = 100\%$ (Eq. 2)

Onde:

C^t = Teor de Carbono a base de trabalho (%);
 H^t = Teor de Hidrogênio a base de trabalho (%);
 O^t = Teor de Oxigênio a base de trabalho (%);
 N^t = teor de Nitrogênio a base de trabalho (%);
 S^t = Teor de Enxofre a base de trabalho (%);
 A^t = Teor de Cinzas a base de trabalho (%);
 W^t = Teor de Umidade a base de trabalho(%);
 F^t = Teor de Carbono Fixo a base de trabalho (%);
 V^t = Teor de Voláteis a base de trabalho (%).

2.4.3.2 Base seca

Identifica o combustível sem umidade, conforme as Equações 3 e 4 (LORA, *et al*, 2004).

- Elementar: $C^s + H^s + O^s + N^s + S^s + A^s = 100\%$ (Eq. 3)

- Imediata: $F^s + V^s + A^s = 100\%$ (Eq. 4)

C^s = Teor de Carbono a base seca (%);
 H^s = Teor de Hidrogênio a base seca (%);
 O^s = Teor de Oxigênio a base seca (%);
 N^s = Teor de Nitrogênio a base seca (%);
 S^s = Teor de Enxofre a base seca (%);
 A^s = Teor de Cinzas a base seca (%);
 F^t = Teor de Carbono Fixo a base seca (%);
 V^t = Teor de Voláteis a base seca (%).

2.4.3.3 Base analítica

Apresenta o combustível sem umidade externa W^{ext} . A umidade externa é aquela que a amostra perde no trajeto até o laboratório, sendo exposta apenas ao ar, conforme as equações 5, 6 e 7 (LORA, *et al*, 2004).

$$W^t = W^{ext} + W^a \quad (\text{Eq. 5})$$

- Elementar: $C^a + H^a + O^a + N^a + S^a + A^a + W^a = 100\%$ (Eq. 6)

- Imediata: $F^a + W^a + V^a + A^a = 100\%$ (Eq. 7)

C^a = Teor de Carbono a base analítica (%);
 H^a = Teor de Hidrogênio a base analítica (%);
 O^a = Teor de Oxigênio a base analítica (%);
 N^a = teor de Nitrogênio a base analítica (%);
 S^a = Teor de Enxofre a base analítica (%);
 A^a = Teor de Cinzas a base analítica (%);
 W^a = Teor de Umidade a base analítica (%);
 W^t = Teor de Umidade total (%);
 W^{ext} = Teor de Umidade externa (%);
 F^a = Teor de Carbono Fixo a base analítica (%);
 V^a = Teor de Voláteis a base analítica (%).

2.4.3.4 Base combustível

É o combustível sem cinzas e sem umidade, considerando apenas os componentes principais para a combustão, conforme as equações 8 e 9.

- Elementar: $C^c + H^c + O^c + N^c + S^c = 100\%$ (Eq. 8)

- Imediata: $F^c + V^c = 100\%$ (Eq. 9)

Onde:

C^c = Teor de Carbono a base Combustível (%);

H^c = Teor de Hidrogênio a base Combustível (%);

O^c = Teor de Oxigênio a base Combustível (%);

N^c = Teor de Nitrogênio a base Combustível (%);

S^c = Teor de Enxofre a base Combustível (%);

A^c = Teor de Cinzas a base Combustível (%);

F^c = Teor de Carbono Fixo a base Combustível(%);

V^c = Teor de Voláteis a base Combustível (%).

2.4.4 Poder calorífico

É a quantidade de energia liberada durante a combustão completa da unidade de massa (Kg), sendo medida em KJ/Kg. Quando se considera o calor latente da vaporização da água produzida pela combustão é medido o poder calorífico superior (PCS). Quando não se considera este calor latente então se estará medindo o poder calorífico inferior (PCI) (LORA, *et al*, 2004).

A medição do PCS é feita através da técnica padrão ASTM D 2015-77 (*Método padrão para medição de poder calorífico de combustíveis sólidos em bomba calorimétrica adiabática*) (ASTM,1983).

Logo abaixo segue a Tabela 3 com o poder calorífico superior de algumas biomassas mais utilizadas para a produção de biocombustíveis.

Tabela 3. Poder calorífico superior da biomassa (base seca)

Tipo de Biomassa	Poder Calorífico Superior (MJ/Kg)
Eucalipto	19,42
Casca de arroz	13,52
Bagaço da Cana	17,33
Sabugo de milho	18,77
Ramas de algodão	18,26
Excrementos de gado	17,36
Palha	17,09
Madeira	17,742
Palha de arroz	18,7
Soja	18,3

Fonte: Adaptado de SAIDUR, *et al*, 2011.

Para se calcular o PCS e o PCI, poderão ser utilizadas equações específicas, que levam em consideração tanto a análise elementar, conforme a Eq. 10, quanto a imediata. Channiwala e Parikh apresentaram uma fórmula universal para o cálculo do PCS da biomassa à base seca, onde os valores de C, H, O, N, A, S estão em uma faixa de: $0\% \leq C \leq 92,25\%$; $0,43\% \leq H \leq 25,15\%$; $0,00\% \leq O \leq 50,00\%$; $0,00\% \leq N \leq 5,60\%$; $0,00\% \leq S \leq 94,08\%$; $0,00\% \leq A \leq 71,4\%$, e o erro absoluto está na ordem de 1,45% (LENÇO, 2010).

$$\text{PCS} = 0,3491 C + 1,1783 H - 0,1034 O - 0,0151 N - 0,0211A + 0,1005 S \quad (\text{Eq. 10})$$

O poder calorífico inferior (PCI) é calculado a partir do PCS, onde será descontada a entalpia de vaporização da água resultante da combustão, conforme a Equação 11 (LENÇO, 2010).

$$m_{\text{H}_2\text{O}} * h_{\text{lv}}(25^\circ\text{C}) = \text{PCS} - \text{PCI} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde:

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ = Massa de água formada na combustão;

$h_{\text{lv}}(25^\circ\text{C})$ = entalpia de vaporização de água a 25°C .

Outro exemplo para se calcular o PCS é através das Eq. 12 e 13, propostas por Dermirbas (1997) que ao invés de usar a análise elementar se utiliza da análise imediata para calcular o poder calorífico superior da amostra (LENÇO, 2010):

$$\text{PCS} = 0,196(\text{FC}) + 14,119 \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\text{PCS} = 0,312(\text{FC}) + 0,1534(\text{VM}) \quad (\text{Eq. 13})$$

onde:

FC = carbono fixo;

VM = material volátil.

2.5 BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

O setor sucroalcooleiro tem vários subprodutos, entre eles o bagaço da cana-de-açúcar. Ele é considerado um dos maiores resíduos da agroindústria nacional e seu aproveitamento industrial vai desde a produção de compostos agropecuários (ração animal e fertilizantes) até produtos da indústria química em geral. Atualmente, o bagaço é utilizado em termelétricas para fornecimento de energia elétrica (SOUZA, *et al*, 2006).

O bagaço da cana-de-açúcar é um resíduo agrícola produzido nas usinas após a retirada do caldo que o constitui. O bagaço da cana ao longo dos anos se tornou um insumo

agrícola de grande potencial com o desenvolvimento de várias tecnologias que buscaram a melhoria do seu potencial energético. Ele pode ser transformado pelos processos termoquímicos em combustíveis renováveis ou ser utilizado na geração de energia elétrica através da geração de vapores para produção de força motriz em turbinas mecânicas e em usinas de cogeração (LENÇO, 2010).

Co-geração é a geração simultânea de energia térmica e mecânica, a partir de um mesmo combustível (gás natural, resíduos de madeira, casaca de arroz, bagaço de cana, palha e etc.), de maneira que a energia mecânica é utilizada na forma de trabalho ou transformada em eletricidade por meio de grupos geradores. A energia térmica pode ser usada para gerar vapor em uma caldeira, que será conduzido a uma turbina que está ligada sincronamente a um gerador elétrico, conforme mostrado na figura 8 (SOUZA, *et al*, 2006).

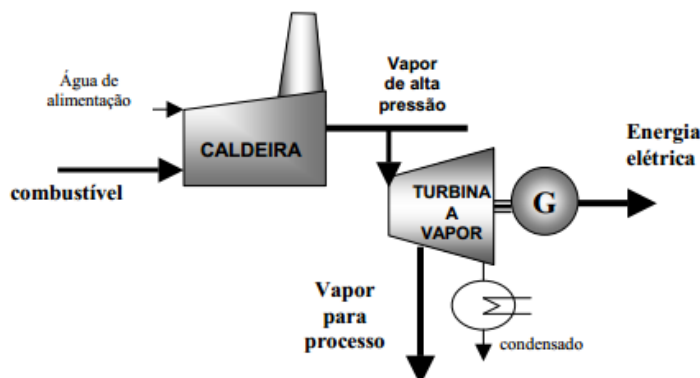


Figura 8. Co-geração com turbina a vapor (Fonte: Retirado de SOUZA, *et al*, 2006).

Visando um aproveitamento eficiente da biomassa, com rendimento satisfatório, deve-se conhecer algumas características fundamentais do resíduo para que seja determinado o melhor processo de transformação deste em biocombustível.

2.5.1 Morfologia da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma gramínea alta, proveniente do sudeste Asiático de espécie do gênero *Sccharum*. Ela possui um sistema radicular (raízes), colmos, folhas (palhas) e eflorescência, sendo o colmo a parte de onde é extraído o caldo e o bagaço (FERNANDES, 1984). O colmo da cana-de-açúcar é cilíndrico, reto, fibroso e rico em açúcar, como mostrado na figura 9 (LENÇO, 2010).

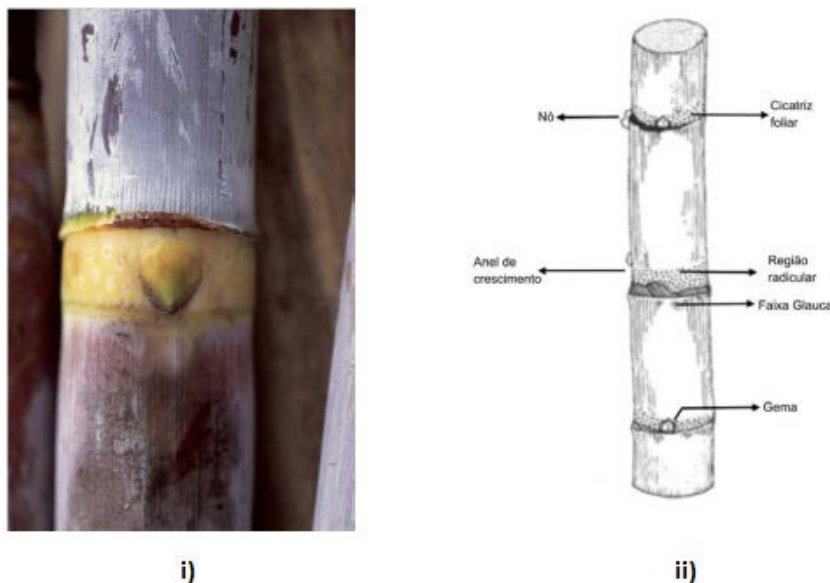


Figura 9. i) Foto do colmo da cana-de-açúcar; ii) Esquema do colmo (Fonte: LENÇO, 2010).

A cana é composta aproximadamente de 86 a 92% de caldo e 8 a 14% de material fibroso. O valor típico adotado pelo Brasil é de 11 a 12% de fibras em relação ao colmo colhido (LENÇO, 2010).

2.5.2 Composição química do bagaço

O bagaço é um resíduo lignocelulósico, composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, sendo suas respectivas quantidades dependentes da idade do colmo, do seu tamanho e de sua variedade. Há também em sua composição a presença de pequenas quantidades de compostos inorgânicos, caracterizados como cinzas, como por exemplo, o cálcio, fósforo, magnésio e outros (LENÇO, 2010).

Na Tabela 4 está listada em porcentagem a composição química do bagaço da cana-de-açúcar referente aos seus principais elementos químicos.

Tabela 4. Composição química do bagaço da cana-de-açúcar.

Biomassa	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
Bagaço da cana	27 – 32	32 - 44	19 -24	4,5 – 9

Fonte: Adaptado de SAIDUR, *et al*, 2011.

Observa-se que o bagaço da cana é constituído na sua maior parte por celulose, responsável por 32 – 44% da constituição do material lignocelulósico. A hemicelulose é encontrada em quantidades de 27-32%. A lignina corresponde a 19-24% da constituição do material, sendo responsável pelas frações sólidas produzidas na reação.

2.5.3 Análise elementar do bagaço

A Tabela 5 mostra os valores percentuais das quantidades de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, oxigênio e cinzas, encontrados por diferentes autores (LENÇO, 2010).

Tabela 5. Análise elementar do bagaço da cana (base seca).

Referência	Carbono % (C)	Hidrogênio % (H)	Nitrogênio % (N)	Enxofre % (S)	Oxigênio % (O)	Cinzas % (A)
Permchart et al,2004	42	6,58	0,26	0,16	51	1,84
van der Poel, 1998	47,2	6,3	0,3	0,1	44,5	2,5
Gabra, 2001	45,2	5,4	0,2	0,02	41,8	7,4
Jenkins et al., 1998	48,64	5,87	0,16	0,04	42,82	2,44
turn et al.,1998	48,19	5,67	0,14	0,08	42,35	3,61
IPT, 2007	45,48	5,7	0,4	0,06	45,21	0,24
Valor médio	46,34	5,79	0,23	0,07	43,66	2,47

Fonte: Adaptado de LENÇO, 2010.

As médias dos valores encontrados para a análise elementar do bagaço da cana-de-açúcar referente aos elementos citados são respectivamente: (C) 46,34%; (H) 5,79%; (N) 0,23%; (S) 0,07%; (O) 43,66%; (A) 2,47%.

2.5.4 Análise imediata do bagaço

Em relação à análise imediata, a Tabela 6 registra os valores encontrados para os teores de carbono fixo, voláteis e cinzas, tendo como referência o bagaço à base seca (LENÇO, 2010).

Tabela 6. Análise imediata do bagaço da cana (base seca).

Referência	Carbono Fixo (%)	Teor de voláteis (%)	Cinzas (%)
Camargo et al, 1992.	13	83	4
Jenkins et al, 1998.	11,95	85,61	2,44
Turn et al, 1997.	11,81	84,51	3,61
IPT, 2007.	13	83	1,9
De Filippis, 2004.	9,3	88,7	2
Valor médio	11,95	84,51	2,44

Fonte: Adaptado de LENÇO, 2010.

As médias encontradas para os valores da análise imediata, descritas por diversos autores, são de 11,95 % para o teor de carbono fixo, 84,51 % para o teor de voláteis, e 2,44 % para o teor de cinzas.

2.5.5 Poder calorífico do bagaço.

A Tabela 7 mostra o poder calorífico superior encontrado para o bagaço da cana-de-açúcar por diferentes autores (LENÇO, 2010).

Tabela 7. Poder calorífico do bagaço (base seca).

Referência	PCS (MJ/Kg)
Camargo et al, 1992	18,9
Rein, 2007	18,66
Jenkins et al, 1998	18,99
Turn et al, 1997	18,5
Média	18,76

Fonte: Adaptado de LENÇO, 2010.

O valor médio do poder calorífico superior encontrado é 18,76 MJ/Kg, correspondendo a um valor próximo ao Eucalipto (19,56 MJ/Kg), combustível geralmente utilizado na queima ou combustão direta para geração de energia elétrica (FOELKEL, 2013). Com um valor do PCS expressivo, se comparado a outros combustíveis, o bagaço poderá ser utilizado de maneira eficiente para obtenção de energia, tanto através dos processos químicos como dos termoquímicos.

2.6 PIRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

O conceito do processo de pirólise surgiu no século passado, em 1897, quando o físico alemão Max Plank, nascido no norte da Alemanha em Kiel, atestou a conexão entre a segunda lei da termodinâmica e o conceito de irreversibilidade. Anos depois, em 1909, o cientista C.Caratheodory reestruturou a termodinâmica estabelecendo, por meio dos estudos de Plank, o conceito de parede adiabática, que trata da transferência de calor através de substâncias isolantes. A compreensão desta teoria permitiu a construção de equipamentos de processo, como reatores e caldeiras, que possibilitavam o desenvolvimento do sistema de pirólise (AIRES, 2003).

A pirólise é um processo termoquímico onde a biomassa é processada e degradada em meio não oxidante, resultando em resíduos com alto poder calorífico. Parte destes resíduos compõe a fração sólida, rica em carbono (carvão), e outra é composta por gases e vapores orgânicos condensáveis denominados como licor pirolenhoso. As proporções desses produtos no final do processo dependerão dos parâmetros reacionais, das propriedades do material a ser processado e do método de pirólise que será utilizado para transformação da biomassa (CORTEZ, *et al* 2008).

2.6.1 Parâmetros que influenciam na pirólise

O processo de pirólise consiste em um conjunto de reações químicas que são acompanhadas por processos de transferência de calor e massa que resultarão em um produto constituído de frações líquidas, sólidas e gasosas cujas proporções são influenciadas diretamente por parâmetros como: temperatura, tempo de residência, composição, taxa de aquecimento, pressão, tipo de atmosfera e a utilização de catalisadores (CORTEZ, *et al*, 2008).

A pirólise da biomassa ocorre principalmente na faixa de térmica de (300°C-700°C). Com o aumento da temperatura os níveis de funcionais orgânicos diminuem junto com os rendimentos de sólidos produzidos na reação, e em contra partida a produção de gases é favorecida. Para a produção de frações líquidas derivadas da pirólise, os melhores rendimentos se encontram na temperatura de 500 °C, como mostra a Figura 10 (XIAO, *et al*. 2012).

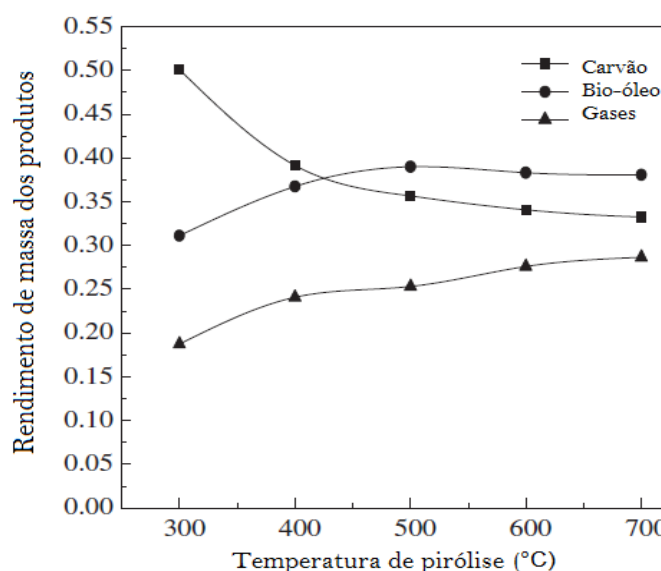


Figura 10. Rendimentos de produtos em função da temperatura de operação.
(Fonte: Adaptado de XIAO, *et al*, 2012.)

A Tabela 8 mostra a influência da temperatura na composição química das frações sólidas da pirólise a partir da palha de arroz (XIAO, *et al*, 2012).

Tabela 8. Influência da temperatura na composição química das frações sólidas da pirólise de palha de arroz.

Temperatura (°C)	Análise elementar (%)				
	C	H	S	N	O
400	60,38	3,14	0,29	1,07	13,54
500	62,15	2,43	0,32	1,06	10,01
600	67,7	1,69	0,29	1,09	9,52
700	67,89	1,5	0,28	1,12	8,96

Fonte: Adaptado de XIAO, *et al*, 2012.

Percebe-se que a medida que a temperatura aumenta os teores de oxigênio e hidrogênio diminuem e a quantidade de carbono aumenta proporcionalmente, caso que influencia diretamente seu poder calorífico.

O tempo de residência juntamente com a temperatura determinam expressivamente os rendimentos dos produtos obtidos através da pirólise (XIAO, *et al*, 2012).

Tem-se que com o aumento do tempo de residência a baixas temperaturas (400 °C – 450 °C), irão ocorrer reações secundárias de polimerização do alcatrão que resultarão no favorecimento da produção de material sólido (carbonização) (SÁNCHEZ, 1994).

Quando se quer obter altos rendimentos de alcatrão, indica-se a utilização de baixo tempo de residência e temperaturas por volta de 500 °C. Para obtenção de maiores porcentagens gases não condensáveis é necessário que a reação ocorra com longo tempo de residência e elevadas temperaturas (XIAO, *et al*, 2012).

A influência direta da taxa de aquecimento sobre o processo pirolítico ocorre da seguinte forma: se o aumento de temperatura for muito rápido sobre o processo de pirólise, então a reação favorecerá a formação de frações voláteis (gases e líquidos). Caso o aquecimento ocorra de forma gradual, então a reação favorecerá a formação de sólidos (carvão vegetal). Outro fator que contribui para a formação de frações sólidas é o aumento da pressão no reator pirolítico. Fato que foi comprovado nos experimentos realizados no Hawaii Natural Energy Institute (Instituto de energia natural do Hawaii), onde as amostras de biomassa foram submetidas a altas pressões, com temperatura de pirólise de até 450 °C, sendo obtido frações sólidas com rendimentos de 43% a 47% de carvão vegetal em relação a massa inicial seca (CORTEZ, *et al*, 2008).

As propriedades químicas da matéria-prima influenciam de forma significativa na formação dos produtos obtidos pelo processo de pirólise, como por exemplo, a concentração na biomassa de celulose e hemicelulose que poderão favorecer a formação de gases e vapores condensáveis. Para aquelas que possuem maior concentração de lignina, favorecem a

obtenção de frações sólidas, pois a lignina é responsável por cerca de 50% do carbono fixo na composição do carvão vegetal (CORTEZ, *et al*, 2008).

Outro parâmetro que influencia na composição do produto final é a granulometria, pois se o material a ser processado estiver em pedaços grandes, maior será o tempo de residência dos voláteis dentro da zona de calor que consequentemente levará a reações secundárias e, logo em seguida, a carbonização do material, resultando em um maior rendimento das frações sólidas (CORTEZ, *et al*, 2008).

2.6.2 Tipos de pirólise

Existem basicamente três modos de se realizar a pirólise: pirólise lenta, pirólise rápida e a gaseificação (CORTEZ, *et al*, 2008).

A pirólise lenta, conhecida também como carbonização, é realizada com baixas temperaturas, entre 400 °C a 450 °C, com partículas grandes e pequenas taxas de aquecimento, favorecendo assim o processo de formação de carvão vegetal (CORTEZ, *et al*, 2008).

O segundo tipo de pirólise é a pirólise rápida, que ocorre em temperaturas moderadas, sendo sua temperatura máxima em torno de 650 °C e com tempo de residência de 0,5 a 5 segundos, tendo como seu principal produto o bio-óleo (CORTEZ, *et al*, 2008).

A gaseificação é um tipo de pirólise que utiliza altas taxas de aquecimento, podendo obter temperaturas máximas de 1000 °C. Seu tempo de residência é longo e o produto principal da reação é o gás combustível (CORTEZ, *et al*, 2008).

Tabela 9. Rendimento dos produtos típicos obtidos pela pirólise.

Tipo	Condições	Principal produto	Líquido (%)	Sólido (%)	Gás (%)
Lenta	Baixas temperaturas (próximas de 400 °C); tempo de residência Longo; baixa taxa de aquecimento.	Carvão Vegetal	30	35	35
Gaseificação	Altas temperaturas (800 -1000 °C); longo tempo de residência; alta taxa de aquecimento.	Gás	5	10	85
Rápida	Temperaturas próximas de 500°C; curto tempo de residência; alta taxa de aquecimento.	Bio-óleo	75	12	13

Fonte: Adaptado de CORTEZ, *et al*, 2008.

2.7 PIROLISE RÁPIDA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO

A pirólise rápida tem demonstrado ser um método de obtenção de energia bastante atrativo, pois a facilidade de se estocar, transportar e manusear o combustível produzido, permite com que a indústria tenha um menor custo em suas operações. Por outro lado, devido ao seu formato recente, a produção em longa escala a partir deste processo pode se tornar uma operação não tão vantajosa, pois os procedimentos para extração dos combustíveis e a sua melhoria são muito dispendiosos. Futuramente, com o desenvolvimento de novas tecnologias, espera-se que este processo seja financeiramente vantajoso e que se estabeleça no mercado de forma a beneficiar a produção de biocombustíveis a partir do bagaço da cana-de-açúcar (AIRES, *et al*, 2003).

Para otimizar os rendimentos das frações líquidas no processo de pirólise, alguns requisitos devem ser pré-estabelecidos (SÁNCHEZ, 1994):

- Elevada taxa de aquecimento;
- Alta taxa de transferência de calor que será diretamente proporcional aos aspectos granulares da biomassa;
- Temperatura de reação controlada em torno de 500 ° C;
- Baixo tempo de residência dos vapores, tipicamente menor que 2 segundos;
- Resfriamento rápido;

Os rendimentos dos produtos obtidos através da pirólise rápida podem variar de acordo com a temperatura adotada no processo. A Figura 11 mostra um gráfico apresentando a variação dos rendimentos dos produtos obtidos para o processo de pirólise rápida a partir do bagaço da cana-de-açúcar, com uma taxa de alimentação de biomassa de 10g/min, temperatura de resfriamento de 10 ° C, fluxo de nitrogênio (utilizado para fluidização do leito) de 25 l/min e tamanho da partícula de 1,5 mm (CHOI, *et al*, 2011).

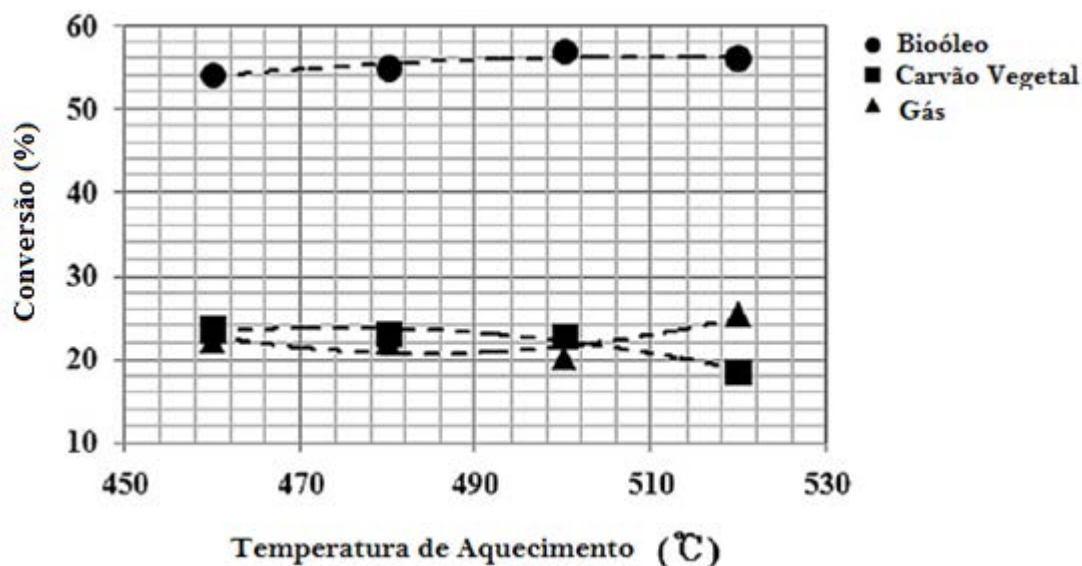


Figura 11. Rendimento dos produtos em relação à temperatura de pirólise
(Fonte: Adaptado de CHOI, *et al*, 2011).

Percebe-se que para o maior rendimento de frações líquidas da pirólise, a temperatura mais favorável de operação do reator é de 500° C, pois acima desse patamar tem maiores rendimentos na produção de gases não condensáveis.

Em relação ao tamanho das partículas, quanto menor for sua dimensão, maior será a quantidade de frações líquidas produzidas. De acordo com a Figura 12, à medida que o tamanho das partículas aumentam, ocorre a diminuição do rendimento de bio-óleo (56,9 para 51,3%) e o aumento da produção de carvão (17,7 – 19,6%) e gás (25,4 – 29,1%). Isso acontece devido à maior dificuldade encontrada para se realizar a rápida transferência de calor, da superfície da partícula até seu interior, aumentando assim o tempo de residência que favorecerá as reações secundárias, elevando a produção de carvão e de gases não renováveis (CHOI, *et al*, 2011).

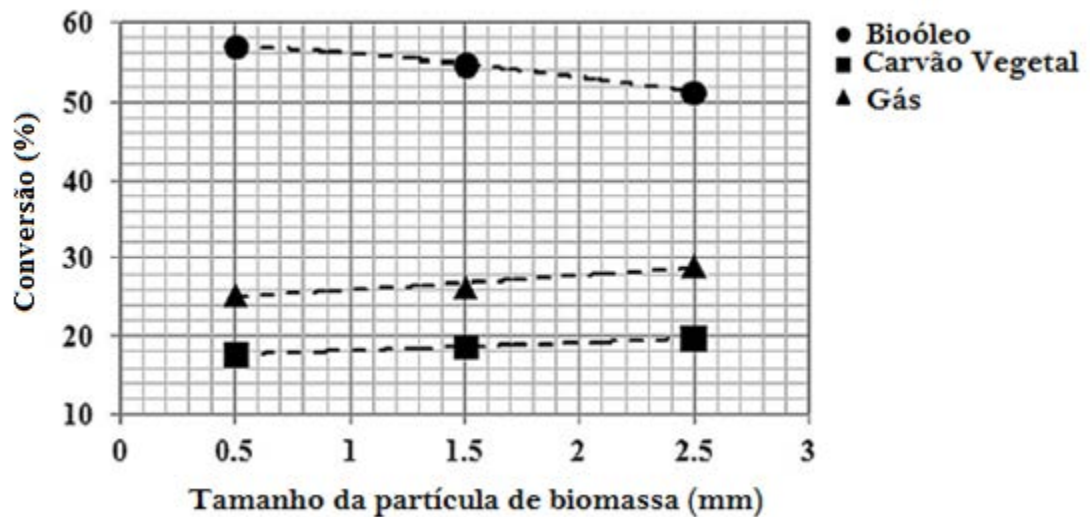


Figura 12. Rendimento dos produtos em relação ao tamanho da partícula.
(Fonte: adaptado CHOI, *et al*, 2011).

A Figura 13 mostra os resultados obtidos com a variação da taxa de alimentação da biomassa no sistema. Aumentando a taxa de fornecimento da biomassa os rendimentos de bio-óleo e carvão serão favorecidos, elevando suas porcentagens mássicas de 54,6% para 57,8% e de 13,9% para 19,5%, respectivamente. Para esse mesmo caso, o rendimento do gás será reduzido de 31,5% para 23,2%. Sendo assim, com o aumento da taxa de alimentação, até o limite de fornecimento do reator, a produção de bio-óleo será favorecida devido aos fatores ligados ao padrão de fluidização que será alterado em decorrência da mudança do formato da bolha e sua interação com o material lignocelulósico, otimizando as características da transferência de calor (CHOI, *et al*, 2011).

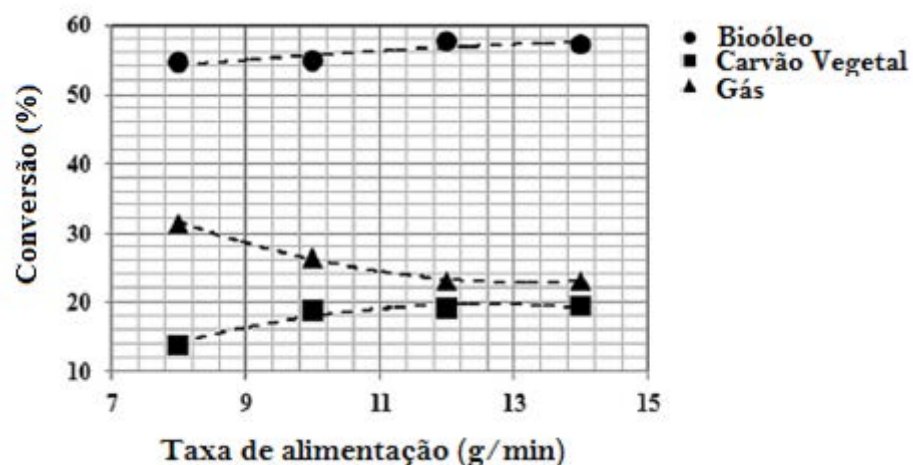


Figura 13. Influência da taxa de alimentação nos rendimentos.
(Fonte: adaptado CHOI, *et al*, 2011).

Na pirólise rápida, com o aumento do fluxo de nitrogênio (fluido inerte) as movimentações das bolhas no reator se tornam mais vigorosas e consequentemente as interações entre as partículas quentes e a biomassa se intensificam, levando ao aumento da taxa de transferência de calor e favorecendo a produção de voláteis, conforme a Figura 14 (CHOI, *et al*, 2011).

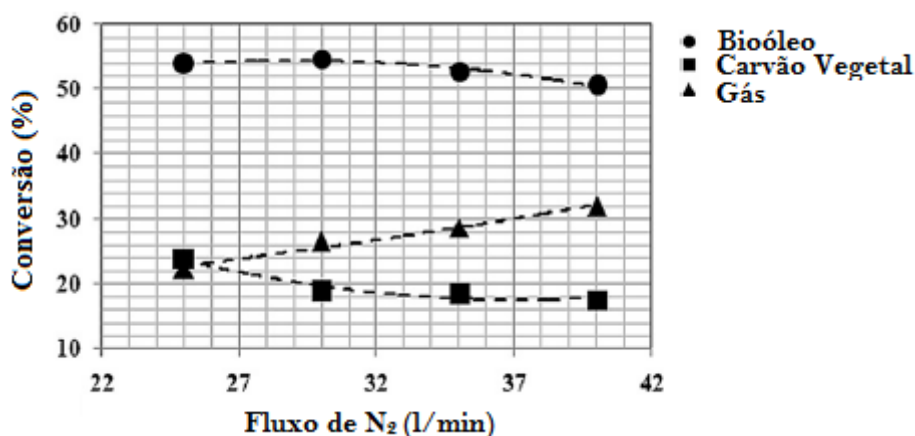


Figura 14. Rendimentos dos produtos em relação ao fluxo de N₂.
(Fonte: Adaptado CHOI, *et al*, 2011).

Existe uma taxa de fluxo de nitrogênio limite para se obter o máximo rendimento de bio-óleo, que se for ultrapassada, resultará na diminuição da produção de frações líquidas, pois os processos de transferência de calor terão suas eficiências reduzidas (CHOI, *et al*, 2011).

Outro parâmetro importante para o rendimento dos produtos obtidos com a pirólise rápida está ligado à temperatura de condensação no final do processo, pois existe uma temperatura ótima que estabelece maiores rendimentos de bio-óleo. No experimento realizado por Choi, no Instituto de Máquinas e Materiais da Coreia, o rendimento da fração líquida teve um bom desempenho até a temperatura de 20° C, mas a partir deste valor obteve-se um decréscimo de 55,7% para 47,9% da produção de bio-óleo. De acordo com a Figura 15, nota-se que o rendimento do gás aumentou com a elevação da temperatura, devido às quantidades de voláteis não condensáveis presentes na mistura (CHOI, *et al*, 2011).

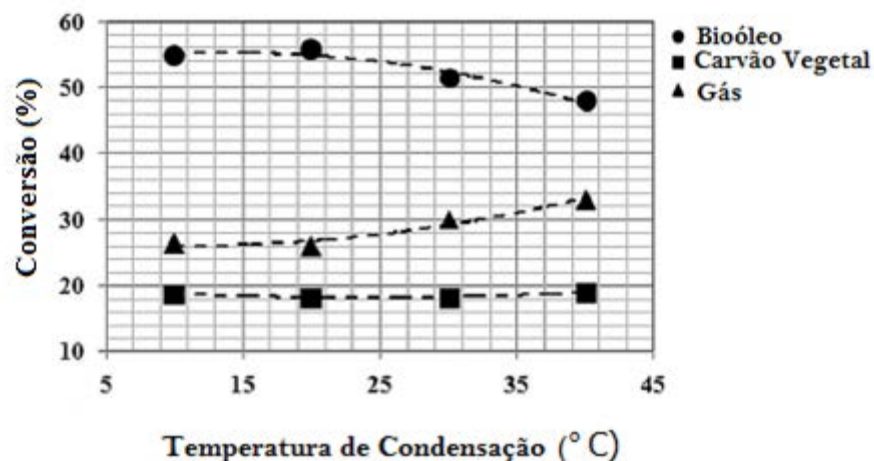


Figura 15. Efeito da temperatura de condensação nos rendimentos dos produtos.
(Fonte: adaptado CHOI, *et al*, 2011).

2.7.1 Degradação química dos materiais lignocelulósicos.

No processo de pirólise, a macromolécula de celulose é a primeira a sofrer alterações químicas a partir do rompimento de suas ligações glicosídicas até o surgimento de oligossacarídeos (ALMEIDA, 2008).

Durante o processo são liberados no meio, ácidos carboxílicos provenientes da termoconversão, que irão acelerar o processo de despolimerização dos materiais celulósicos, resultando na formação de fragmentos menores, dando origem a celobiose e posteriormente a glicose, como mostra a Figura 16 (CORTEZ, *et al*, 2008).

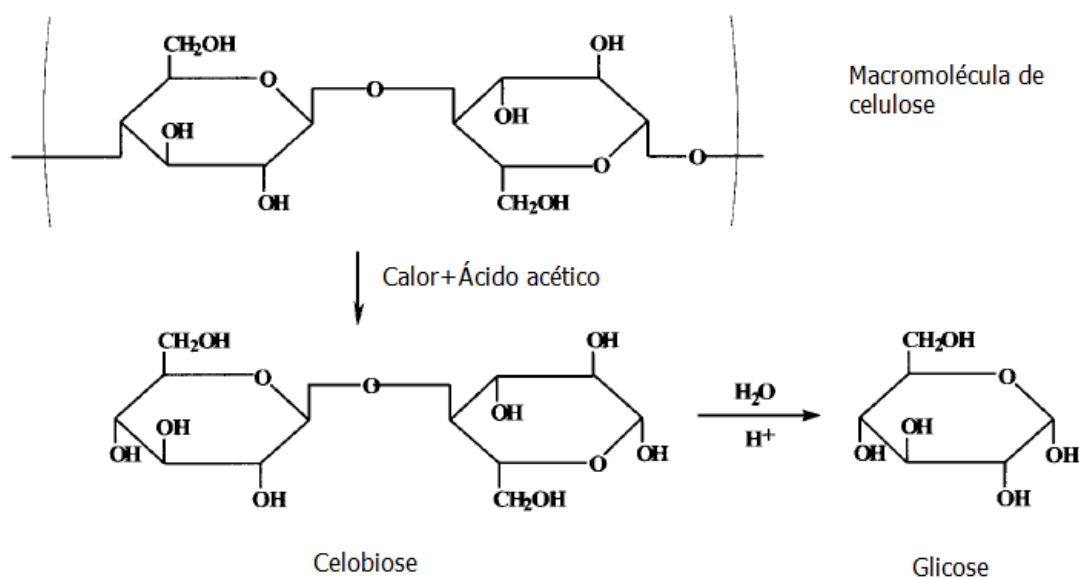


Figura 16. Degradação da macromolécula de celulose (Fonte: Adaptado de CORTEZ, *et al*, 2008).

A glicose derivada da primeira fase de decomposição poderá perder água por ação do calor, levando a formação de anidro-açúcar, chamado de levoglucosana, como mostra a Figura 17 (CORTEZ, *et al*, 2008).

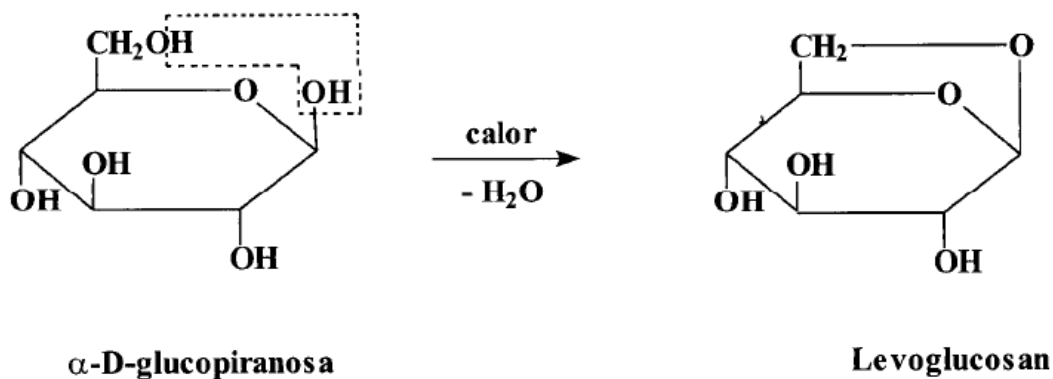


Figura 17. Formação de Levoglucosana durante a pirólise (adaptado de CORTEZ, *et al*, 2008).

Uma fração dos produtos produzidos na pirólise é solúvel em água e está disposta na fase aquosa ácida dos produtos líquidos (ácido pirolenhoso) e a outra fração deste ácido fica retida na emulsão produzida pelos compostos insolúveis em água dos componentes do bio-óleo (ZHANG, *et al*, 2005).

Na decomposição da hemicelulose, vários produtos são obtidos e um deles é o aldeído de cadeia heterocíclica denominado furfural. Ele tem elevada instabilidade e reage em meio ácido dos líquidos pirolíticos, com os componentes fenólicos do próprio bio-óleo, dando lugar a substâncias poliméricas muito viscosas e escuras, insolúveis em água, como mostra a Figura 18 (CORTEZ, *et al*, 2008).

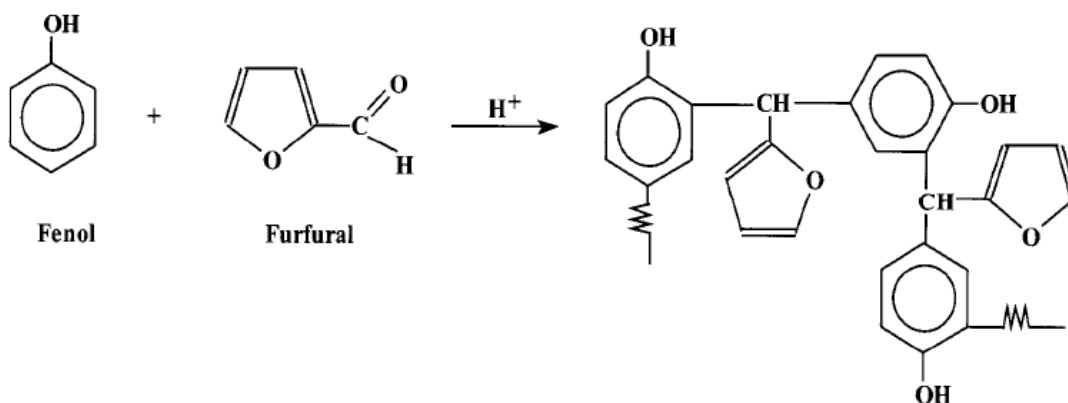


Figura 18. Reação química entre o furfural e componentes fenólicos
(Fonte: Adaptado de CORTEZ, *et al*, 2008).

A decomposição da lignina é responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo, pois a ação do calor em sua estrutura polimérica, apresenta unidades de fenilpropano, que origina durante sua decomposição uma série de elementos aromáticos que contêm grupos funcionais como metoxilo, fenólicos, alcoólicos e olefínicos (Figura 19) (CORTEZ, *et al*, 2008).

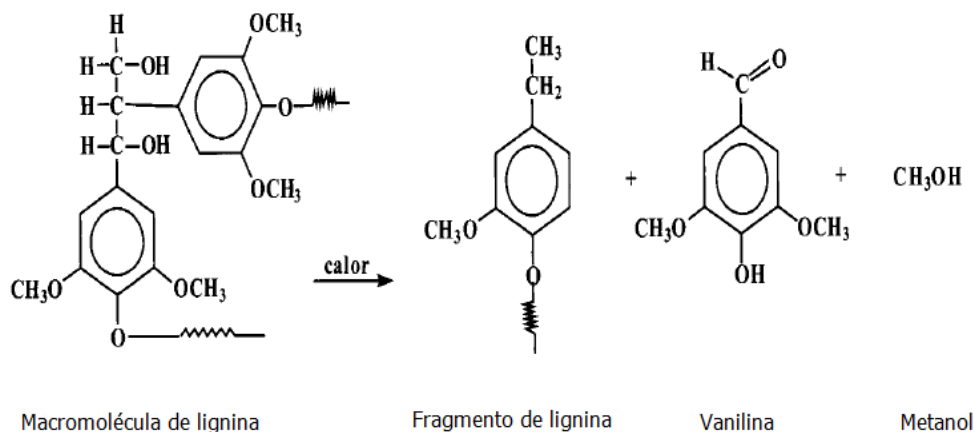


Figura 19. Degradação da lignina. (Fonte: Adaptado CORTEZ, *et al*, 2008).

A degradação da lignina contribui parte para a formação de carvão vegetal, além de produzir, em menores frações, produtos tais como metanol e ácido acético, que são encontrados no bio-óleo (ALMEIDA, 2008).

A Figura 20 mostra resumidamente os produtos formados pela degradação da celulose, hemicelulose e lignina.

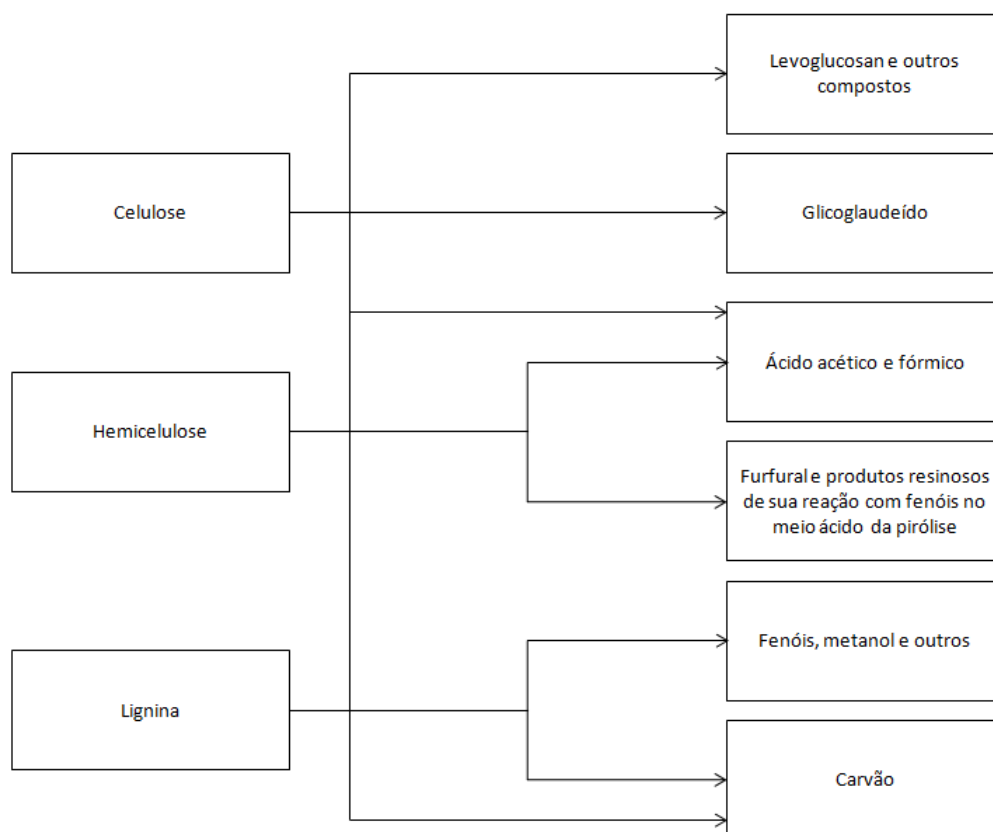


Figura 20. Fluxograma do produto da pirólise dos principais componentes da biomassa. (Fonte: adaptado CORTEZ, *et al*, 2008).

Logo abaixo segue a tabela em que mostra a temperatura de decomposição dos principais componentes da biomassa (CORTEZ, *et al*, 2008).

Tabela 10. Temperatura de decomposição.

Zonas	Temperaturas (°C)	Características de decomposição
Zona 1	<100	Evolução principalmente da umidade
Zona 2	100-250	Início da decomposição dos extrativos
Zona 3	250-350	Predomínio da decomposição de hemicelulose
Zona 4	350-500	Decomposição principalmente da celulose e parte da lignina
zona 5	>500	Decomposição fundamentalmente da lignina

Fonte: Adaptado de CORTEZ, *et al*, 2008.

Percebe-se que a principal zona de decomposição para pirólise rápida é a zona 4, pois nessas temperaturas o principal responsável pela produção de bio-óleo será degradado produzindo a maior parte dos compostos líquidos.

2.7.2 Processo de pirólise rápida.

O processo de pirólise rápida possui basicamente as seguintes etapas: (1) secagem da biomassa, geralmente para valores menores que 10% de umidade, com o objetivo de minimizar a quantidade de água no produto líquido; (2) moagem da biomassa, para obter tamanho de partículas suficientemente pequeno, em torno de 2mm para leito fluidizado; (3) reação de pirólise, ocorrida em um reator de pirólise; (4) separação do carvão dos gases e vapores; (5) condensação rápida dos vapores e (6) coleta do bio-óleo (Figura 19) (ALMEIDA, 2008).

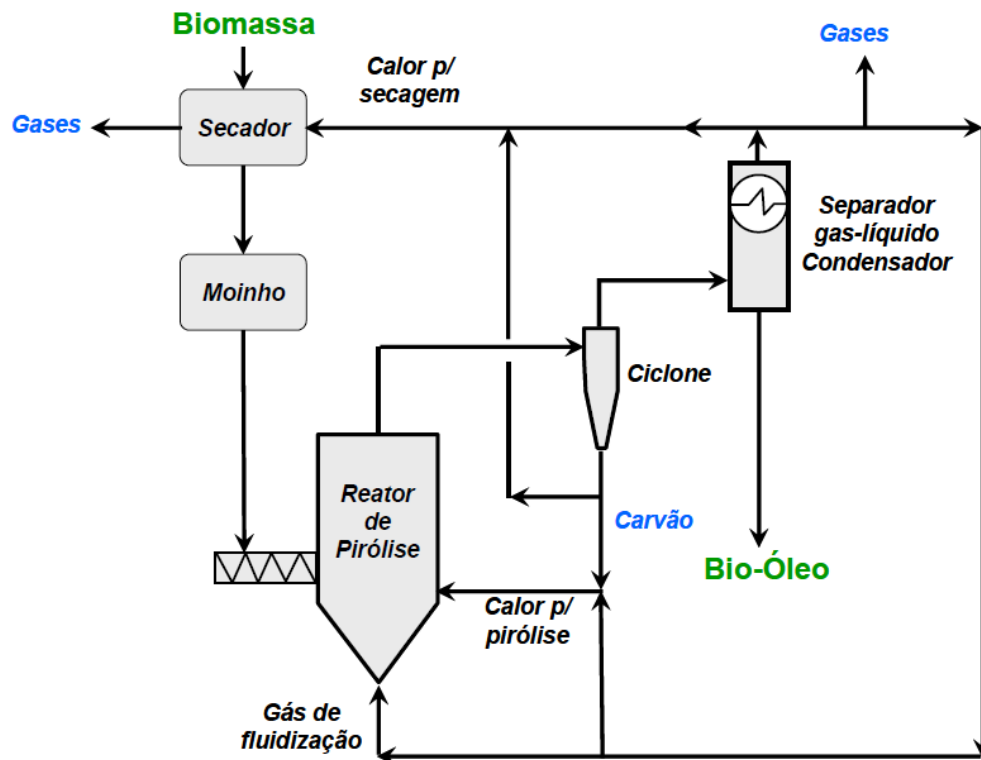


Figura 21. Esquema conceitual do processo de pirólise rápida.
(Fonte: Retirado de ALMEIDA, 2008)

No processo de pirólise, um equipamento importante para transformação da biomassa em um biocombustível é o reator, onde a maior parte das reações químicas ocorre (LORA, *et al*, 2004).

Os reatores de pirólise podem ser classificados segundo o movimento dos sólidos, ao caráter da operação, à forma de fornecimento de energia e ao tamanho da partícula empregada. Sendo assim os reatores poderão ter diversos tipos de configuração para o processamento de pirólise. O tipo de reator mais comumente utilizado nas plantas de pirólise rápida é o de leito fluidizado podendo ser: borbulhante, circulante, ciclônico e ablativo (LORA, *et al*, 2004).

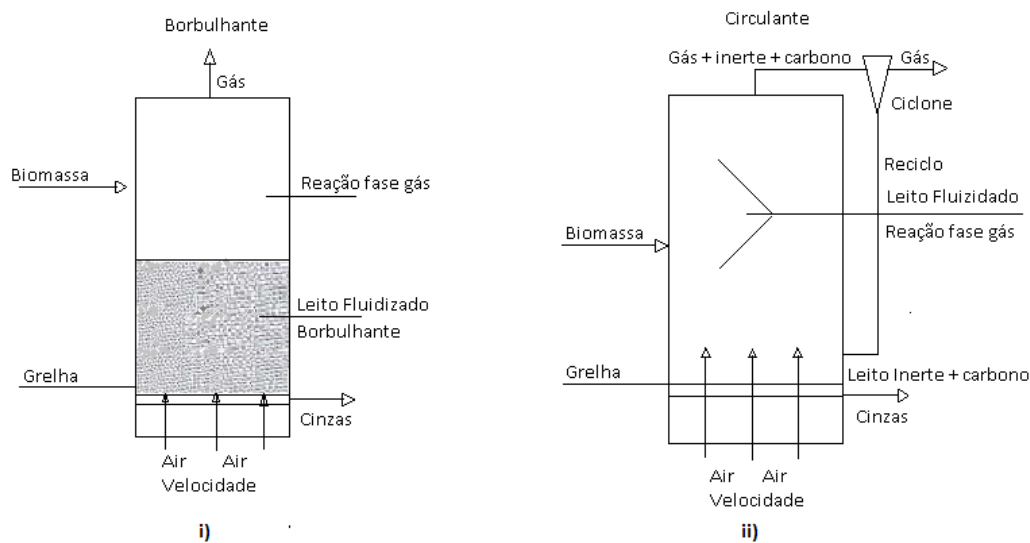


Figura 22. i) Leito Fluidizado Borbulhante ii) Leito Fluidizado Circulante.

(Fonte : Adaptado CORTEZ, *et al*, 2008)

No reator de leito fluidizado, um fluido (gás ou líquido) é passado para o seu interior a alta velocidade, capaz de suspender o material sólido e fazer com que ele se comporte como se fosse um fluido. Esse processo é conhecido como fluidização e oferece várias vantagens importantes como: flexibilidade de operação com diferentes tipos de biomassa, mesmo apresentando baixo teor de carbono, alto teor de cinzas e/ou enxofre; permite utilizar matéria prima com granulometria relativamente alta (material espesso), reduzindo o custo de preparação; e possui alto coeficiente de troca de calor com a biomassa (LORA, *et al*, 2004).

2.8 BIO-ÓLEO

O bio-óleo, produto líquido da pirólise, é uma mistura complexa de compostos oxigenados incluindo ácidos, açúcares, alcoóis, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis, seringóis misturados com uma quantidade de água, derivada da umidade do material orgânico, podendo conter cinzas e partículas de carvão dissolvido (FONTES, 2011).

Essa mistura de compostos é resultado da decomposição e da despolimerização dos compostos principais da matéria orgânica: celulose, hemicelulose e lignina. Os furanos, açúcares e composto oxigenados mistos são produtos primários da pirólise da holocelulose, enquanto que os guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina. Os ácidos, alcoóis, cetonas, aldeídos e ésteres são provavelmente originados da degradação dos produtos primários da celulose e hemicelulose (FONTES, 2011).

A composição do bio-óleo varia de acordo com o tipo de biomassa, com as condições de processo, com a eficiência na separação do carvão, com as condições de condensação e com o equipamento utilizado (SAIDUR, *et al*, 2011).

O bio-óleo possui um elevado teor de água (15-30%) e oxigênio (35 – 40%), densidade de 1.2Kg/l, alta acidez (pH em torno de 2,5), poder calorífico entre 16 a 19 MJ/Kg e uma quantidade de sólidos de 0.2 a 1% (Tabela 11) (SAIDUR, *et al*, 2011).

Tabela 11. Propriedades do Bio-óleo a partir do bagaço da cana-de-açúcar.

Propriedades	Bio-óleo
Umidade (%)	15 – 35
pH	2,5
Densidade	1,2
Carbono (C)	54 – 58
Hidrogênio (H)	5,5 – 7
Oxigênio (O)	35 – 40
Nitrogênio (N)	0 - 0,2
Cinzas (%)	0 - 0,2
Poder Calorífico (MJ/Kg)	16 – 19
Sólidos (%)	0,2 -1

Fonte: Adaptado de SAIDUR, *et al*, 2011.

O bio-óleo é um material instável, imiscível em hidrocarbonetos e solúvel em solventes polares, podendo melhorar sua estabilidade com a adição de solventes como metanol e etanol (ALMEIDA, 2008).

As aplicações do bio-óleo se estendem em vários ramos produtivos, podendo ser utilizado na produção de combustíveis através do processo de catálise, onde poderão ser obtidos diversos hidrocarbonetos leves, misturas aromáticas de gasolina e até o próprio diesel de origem vegetal (CORTEZ, *et al*, 2008).

Um exemplo do emprego do bio-óleo, em conformidade com o conceito de biorrefinarias e sua aplicação no mercado energético, foi o projeto realizado pela Bioware, empresa de base tecnológica da Universidade Estadual de Campinas especializada no fornecimento de tecnologias inovadoras de alto impacto para produção de biocombustíveis, que consiste na separação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular contidos no bio-óleo para obtenção de um combustível líquido similar ao etanol, mediante a esterificação de Fisher em meio ácido. O combustível obtido após esse processo é denominado de bioflex que posteriormente será misturado com a gasolina comercial para o funcionamento de motores ciclo Otto (SAMANIEGO, 2007).

Neste projeto, o bioflex, produzido a partir dos ácidos carboxílicos do bio-óleo usando a tecnologia desenvolvida pela Bioware, apresenta um poder calorífico superior a do etanol em 16,25%. Os resultados obtidos da mistura do bioflex com a gasolina e sua utilização em motores de ciclo Otto, demonstraram a sua viabilidade técnica, devido aos padrões termodinâmicos da mistura serem similares aos combustíveis já utilizados no país e se encontraram em conformidade com as especificações da Agência Nacional do petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (SAMANIEGO, 2007).

Infelizmente, a utilização direta do bio-óleo como combustível ainda apresenta alguns problemas como a sua baixa volatilidade, a alta viscosidade e corrosividade, tornando-o tecnicamente inviável no funcionamento de motores a combustão interna (SAMANIEGO, 2007).

Sendo assim, é necessário o estudo aprofundado do bio-óleo, visando sua melhoria para que possa obter um combustível compatível com os derivados de petróleo de forma técnica e economicamente viável para o seu consumo e produção (SAMANIEGO, 2007).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo principal a investigação das características do bagaço da cana-de-açúcar, fazendo uma análise física e química de suas propriedades e, atestando seu potencial para geração de produtos combustíveis líquidos (bio-óleo) a partir do processo de pirólise rápida. Para tanto, será analisado de forma detalhada as diversas propriedades do bagaço da cana, para então ser submetida às reações de pirólise para produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o bagaço da cana-de-açúcar:
 - Análise imediata;
 - Análise elementar;
 - Análise termogravimétrica;
 - Poder calorífico superior (Através das análises elementar e imediata);
 - Teor de lignina.
- Análise da planta de pirólise rápida:
 - Verificação dos processos envolvidos na planta;
 - Balanço de massa e energia na planta de pirólise;
 - Cálculo dos rendimentos dos produtos;
 - Cálculo da eficiência energética de cada produto.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

4.1. ANÁLISE DO BAGAÇO DA CANA-DE-ACÚCAR

O bagaço da cana-de-açúcar foi fornecido pela empresa sucroalcooleira Jalles Machado S/A, localizada no município de Goianésia, na região do Vale do São Patrício, a 208 km de Brasília.



Figura 23. Foto aérea da fábrica e de sua lavoura

Para realização das análises do bagaço de cana-de-açúcar, as amostras foram previamente preparadas. Todas elas foram devidamente secadas através da estufa de secagem a 105° C, por um período de 24 horas e trituradas para se garantir a granulometria desejada de 0,4 mm, conforme mostra a figura 24.



Figura 24. 1) Bagaço da cana cortado; 2) Moagem do bagaço; 3) Bagaço triturado e peneirado.

4.1.1 Análise imediata

Para a determinação dos teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, as análises e os procedimentos adotados foram baseados na ASTM 8112/1986, com adaptações. Para a realização do procedimento foram preparadas três amostras de bagaço de cana-de-açúcar com 0,5 g, cada uma delas com granulometria de 0,4 mm. As amostras foram pesadas por uma balança analítica de alta precisão, marca TECNALISE, modelo METTLER AE 200 (figura 25).



Figura 25. Pesagem das amostras.

4.1.1.1 Teor de umidade

Na determinação do teor de umidade foi utilizada uma estufa de secagem, marca DELEO, a 105 °C, onde uma quantidade de 0,5 g de amostra foi inserida em seu interior, permanecendo por um período de 2 horas. Passado o tempo de secagem, a amostra foi resfriada em um dessecador e após seu total resfriamento a massa do cadinho com seu conteúdo foi pesado.



Figura 26. Estufa de secagem da marca DELEO.

O teor de umidade foi determinado segundo a equação 14:

$$T. U = \frac{M_i - M_f}{M_i} * 100\% \quad (\text{Eq.14})$$

Onde,

T.U = Teor de umidade, em %;

Mi = Massa inicial da amostra, em g;

Mf = Massa final da amostra, em g.

4.1.1.2 Teor de voláteis

Após a secagem em estufa a 105°C, a amostra separada para determinação do teor de voláteis foi colocada em um cadinho de porcelana de massa conhecida e em seguida a mesma foi inserida em uma mufla a 950° C, por um período de 6 minutos, de forma que a massa inicial do conjunto (cadinho + amostra) foi previamente mensurada em uma balança de precisão (figura 27).

Passado o período de 6 minutos, o cadinho foi retirado da mufla, resfriado em um dessecador e pesado para determinação da massa final.



Figura 27. 1) Pesagem inicial da amostra; 2) Mufla a 950°C; 3) Amostra após a calcinação.

O teor de voláteis foi calculado através da seguinte equação:

$$M.V = \frac{M2-M3}{M} * 100 \quad (\text{Eq.15})$$

Onde:

M.V = teor de voláteis em %;

M = massa da amostra g;

M2 = massa inicial do cadinho + amostra do resíduo, em g;

M3 = massa final do cadinho + amostra, em g.

4.1.1.3 Teor de cinzas

Para retirada das cinzas, a amostra foi levada previamente à estufa de secagem, à temperatura de 105°C, para eliminação de sua umidade. Após a secagem da amostra o material foi colocado em um cadinho e pesado por uma balança analítica de alta precisão. Em seguida o conjunto foi levado para mufla a 750° C, durante um período de 6 horas. Decorrido o período estabelecido, o cadinho foi retirado da mufla, resfriado na dessecadora e pesado, obtendo assim sua massa final.

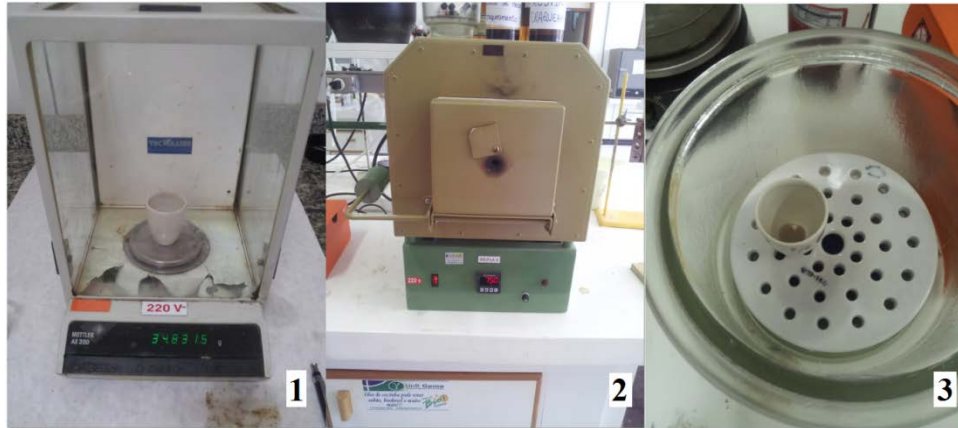


Figura 28. 1) Pesagem da amostra com cadinho; 2) Mufla a 750°C; 3) Resfriamento do cadinho na dessacadora.

A quantidade de cinzas foi determinada a partir da seguinte equação:

$$CZ = \frac{M1-M0}{M} * 100\% \quad (\text{Eq.16})$$

Onde:

CZ = teor de cinzas, em %;

M0 = massa do cadinho, em g;

M1 = massa do cadinho + amostra do resíduo, em g;

M = massa da amostra, em g.

4.1.1.4 Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo foi aferido a partir da seguinte equação:

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (\text{Eq.17})$$

Onde:

CF = Teor de carbono fixo, em %;

CZ = Teor de cinzas, em %;

MV = teor de materiais voláteis, em %.

4.1.2 Análise elementar

Para determinação dos teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) do bagaço da cana-de-açúcar, foi utilizado um analisador CHN/S da Perkin Elmer, série II modelo 2400. O equipamento foi ajustado para análise simultânea de carbono, hidrogênio e nitrogênio, utilizando a acetanilida como padrão.

4.1.3 Análise termogravimétrica:

O método termogravimétrico consiste em submeter a amostra a uma determinada série de aquecimento, com uma taxa específica de variação da temperatura, visando analisar seu comportamento mássico durante um determinado período. A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento de laboratório DTG-60, da SHIMADZU, onde foi introduzida 1,882 mg de amostra em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 ml por minuto e, a uma taxa de aquecimento de 10°C/ min até atingir a temperatura de 800°C.



Figura 29. Equipamento termogravimétrico DTG-60, SHIMADZU.

4.1.4 Poder calorífico Superior:

O poder calorífico foi determinado utilizando dois modelos matemáticos que se baseiam nas análises elementar e imediata, respectivamente. Com os resultados obtidos dos modelos matemáticos, foi tirada entre eles a média aritmética determinando o poder calorífico do bagaço da cana.

O cálculo de poder calorífico superior a partir da análise elementar é derivado da fórmula universal de Channiwala e Parikh que analisa a biomassa à base seca, onde os valores

de C, H, O, N, A, S estão em uma faixa de: $0\% \leq C \leq 92,25\%$; $0,43\% \leq H \leq 25,15\%$; $0,00\% \leq O \leq 50,00\%$; $0,00\% \leq N \leq 5,60\%$; $0,00\% \leq S \leq 94,08\%$; $0,00\% \leq A \leq 71,4\%$, e o erro absoluto está na ordem de 1,45%.

$$PCS = 0,3491 C + 1,1783 H - 0,1034 O - 0,0151 N - 0,0211A + 0,1005 S \quad (\text{Eq. 18})$$

O cálculo do PCS a partir da análise imediata foi determinado através da equação de Dermirbas (1997):

$$PCS = 0,312(FC) + 0,1534(VM) \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde:

FC = Carbono fixo;

VM = Material volátil.

4.1.5 Teor de Lignina

Para obtenção do teor de lignina encontrado no bagaço da cana, foi separada uma amostra com 0,3 g de bagaço em um tubo de ensaio e adicionado a ela 3 mL de H_2SO_4 a 72%. Colocou-se o tubo de ensaio em banho-maria e misturou a solução com bastão de vidro durante o período de 1 hora de aquecimento com temperatura de $30^\circ C$.

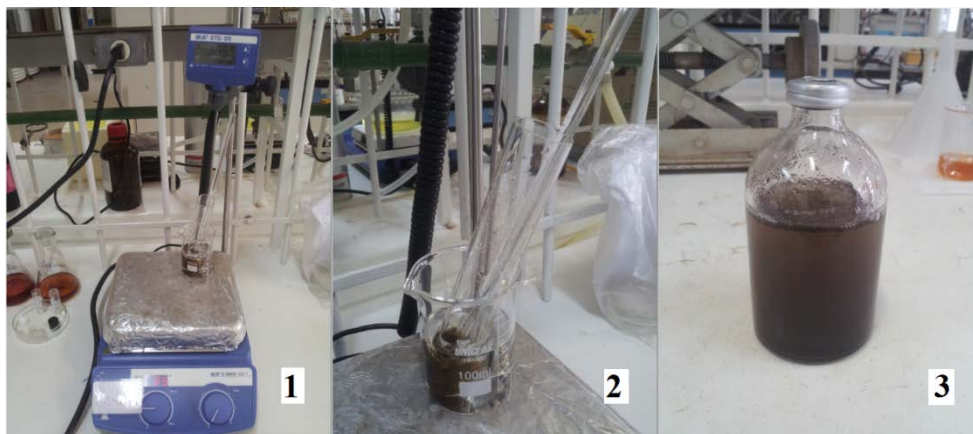


Figura 30. 1) Aquecedora a $30^\circ C$; 2) Solução em Banho Maria; 3) Solução após Banho Maria.

Após o período estabelecido, o conteúdo no tubo de ensaio foi transferido para um frasco onde foi adicionado respectivamente 84 ml de água deionizada. Em seguida, o frasco foi fechado com tampa de borracha e lacrado com anel de alumínio. O frasco contendo a mistura foi transferido para o aparelho de autoclave, com temperatura de aproximadamente $121^\circ C$, onde permaneceu por 1 hora. Após o processo de autoclavagem, o frasco foi resfriado e o conteúdo do recipiente passado para o processo de filtragem. Nesta etapa, a solução foi filtrada a vácuo através de um cadinho filtrante e uma bomba a vácuo, conforme a figura 31.

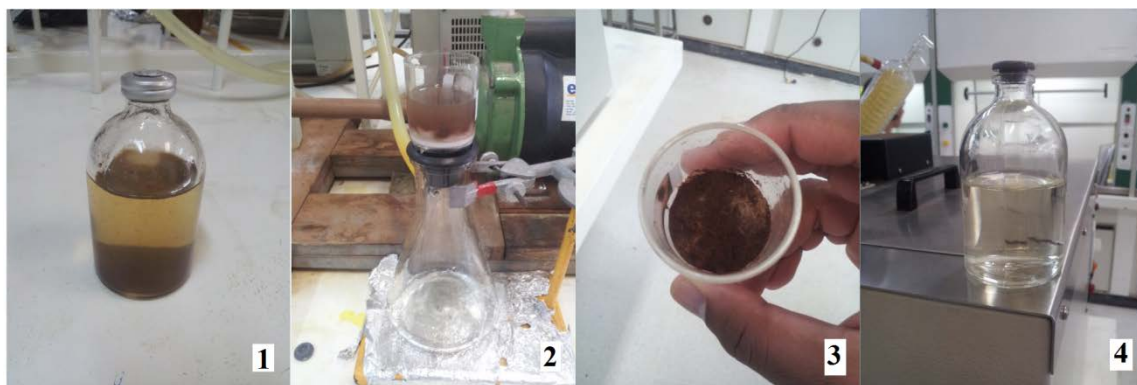


Figura 31. 1) Solução após autoclavagem; 2) Filtragem com cadinho filtrante; 3) Lignina fixada no cadinho (Lignina insolúvel); 4) Lignina solúvel presente na solução filtrada .

O cadinho filtrante contendo lignina insolúvel foi ressecado em estufa a 105°C, até a estabilização de sua massa. Finalizada esta etapa, a massa final do cadinho foi medida e em seguida calculado o teor de lignina insolúvel extraído do bagaço a partir da equação 20:

$$Lig_{ins} = \frac{M2 - M1}{M} \quad (\text{Eq. 20})$$

Onde,

Lig_{ins} = Teor de lignina insolúvel em %;

M = Massa da amostra a base seca;

$M1$ = Massa do cadinho filtrante;

$M2$ = (Massa do cadinho filtrante + lignina insolúvel fixada no cadinho).

4.1.5.1 Teor de lignina solúvel

A análise da lignina solúvel no líquido remanescente da filtração foi realizada através de um espectrofotômetro UV, com absorvância da análise de 205 nm.

Antes da análise foi preparada uma solução de H_2SO_4 a 4%, para constituição de um branco a ser utilizado como referência no equipamento. Sendo assim, mediu-se 1 mL de H_2SO_4 a 4%, diluindo o mesmo com água deionizada até completar 10 mL em um balão volumétrico. Em seguida, foi separada 1 mL do líquido remanescente da filtração (filtrado), diluído em 10 mL de água deionizada.

Após o preparo da amostra e da solução de referência, o espectrofotômetro foi ligado e calibrado até a leitura de absorvância do branco se igualar a zero. Após isso, foi efetivada a leitura de absorvâncias das amostras.

O teor de lignina solúvel foi calculado a partir da equação:

$$\text{Lig}_s = \frac{\frac{A}{110} * F * \frac{87}{1000}}{m} * 100\% \quad (\text{Eq. 21})$$

Onde:

Lig_s = Teor de lignina solúvel (%);

A = Absorbância registrada pelo espectrofotômetro;

F = Fator de diluição;

m = Massa da amostra a base seca.

4.1.5.2 Teor total de lignina

Depois de calculado o teor da lignina insolúvel e solúvel, será determina do através do somatório dos respectivos valores do teor total de lignina presente na amostra de bagaço.

$$\% \text{Lig}_{\text{Total}} = \% \text{Lig}_s + \% \text{Lig}_{\text{ins}} \quad (\text{Eq. 22})$$

4.2 PLANTA DE PIRÓLISE E PROCESSOS DA PRODUÇÃO

Os cálculos para determinação do balanço de massa e energia e a compreensão da dinâmica da reação foram baseados na planta de pirólise rápida da bioware, empresa instalada na cidade de Campinas que tem o objetivo de desenvolver tecnologias de transformação de biomassa em energia, materiais e combustíveis renováveis de alto valor agregado.

A planta de pirólise rápida da bioware (figura 32 e 33), modelo PPR-20, tem capacidade de processamento de 20 kg/h.



Figura 32. Planta de pirólise rápida PPR-20, tecnologia bioware.



Figura 33. Planta de pirólise rápida PPR-20, tecnologia Bioware (Visão lateral).

A PPR-20 está baseada na tecnologia de leito fluidizado e utiliza ar como agente de fluidização e na figura 34 está apresentado um esquema dos principais componentes da planta de pirólise, sendo eles: silo de alimentação, rosca de alimentação reator de pirólise revestido com material refratário, ciclone para separação do material particulado, recuperador de bio-

óleo, câmara de combustão acoplada a um trocador de calor. O calor é aproveitado para aquecer o gás de fluidização. Um sistema de aquisição de dados monitora as pressões e temperaturas em diferentes alturas do reator e nas entradas e saídas dos sistemas de recuperação de bio-óleo e carvão.

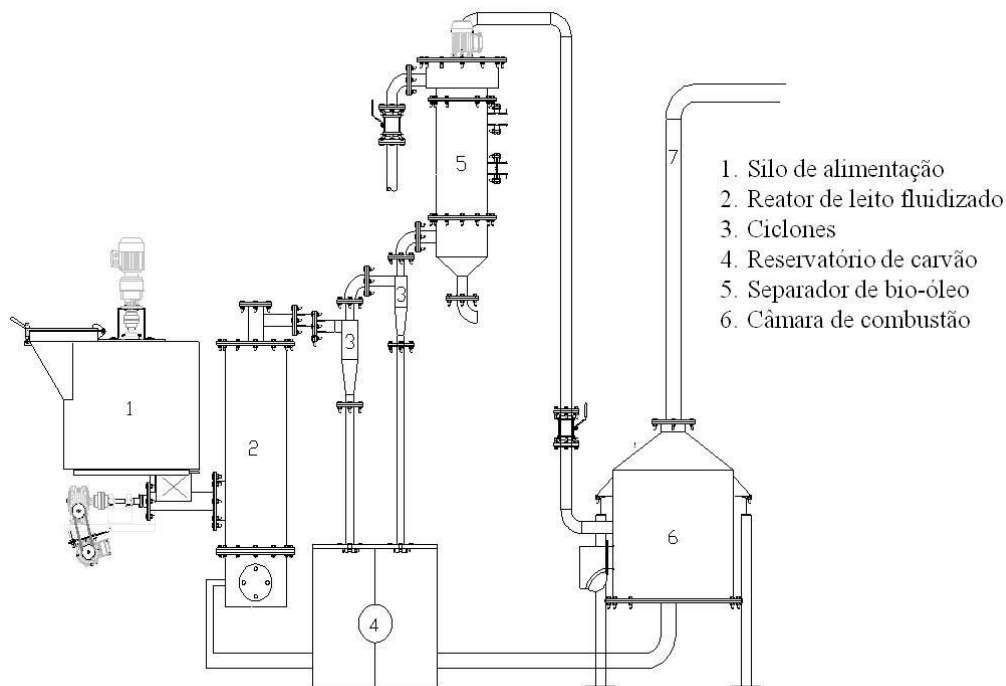


Figura 34. Esquema da Planta de Pirólise Rápida, modelo PPR-20, tecnologia Bioware.

Os diagramas de bloco e fluxo estão esquematizados nas figuras 35 e 36, mostrando detalhadamente o processo durante a reação de transformação da matéria:

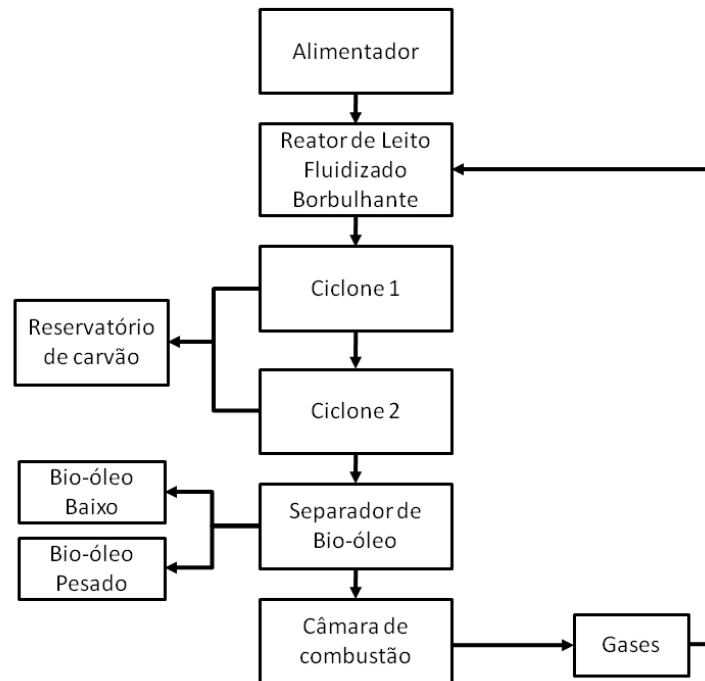


Figura 35. Diagrama de blocos

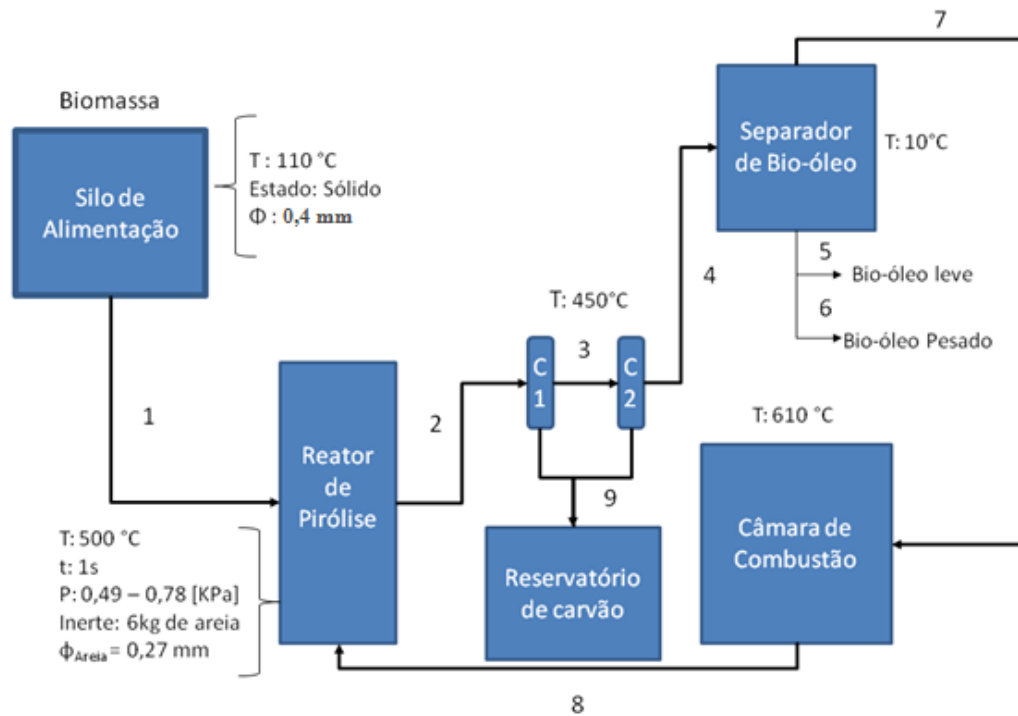


Figura 36. Diagrama de Fluxo

A seguir, é descrito os procedimentos necessários para operação da planta de pirólise PPR-20.

1. Inicialmente, dentro do reator é colocado 6 kg de areia que atua com o objetivo de intensificar a troca de calor e massa com a biomassa;
2. Usando uma resistência elétrica a temperatura da areia é aumentada até 500 °C para início da operação;
3. A biomassa é alimentada desde o silo de alimentação até o reator com a rosca sem-fim. A vazão de ar é controlada por um rotâmetro em quantidade suficiente para manter a temperatura do reator entre 470-500 °C e o leito fluidizado;
4. O sistema de recuperação de bio-óleo e a câmara de combustão são ligados. No sistema de recuperação é separado o bio-óleo leve (extrato ácido) e uma fração mais viscosa, chamada de bio-óleo pesado.
5. Usando um sistema de aquisição de dado, é possível controlar a pressão e a temperatura ao longo do reator e nas entradas e saídas dos sistemas de recuperação de carvão, bio-óleo e extrato.

A reação abaixo expressa sinteticamente os componentes que são envolvidos nos reagentes e os produtos esperados no final do processo.



A dinâmica da reação de pirólise e suas condições iniciais foram baseadas em referenciais teóricos e levadas em consideração para realização dos cálculos, conforme é descrito na tabela 12.

Tabela 12. Condições e parâmetros do reator de pirólise

Parâmetros de operação	Valores
Granulometria do bagaço da cana (mm)	0,4
Granulometria do inerte-areia (mm)	0,27
Altura do leito de inerte (mm)	150
Vazão de ar (m ³ /h)	10
Pressão de operação dentro do reator(KPa)	0,49 -0,79
Taxa de alimentação de biomassa (Kg/h)	20

Fonte: adaptado de MESA, 2011.

4.3 BALANÇO DE MASSA E ENERGIA PARA PPR-20

Observa-se logo a baixo as expressões matemáticas usadas para realizar o balanço de massa e energia no processo de pirólise.

4.3.1 Balanço de massa no reator de pirólise

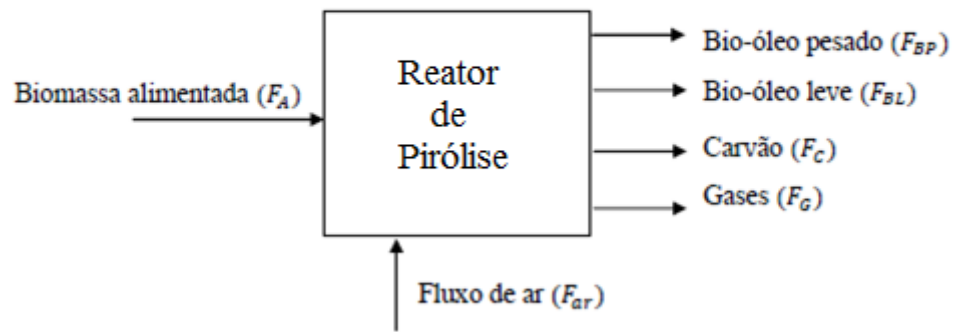


Figura 37. Diagrama de fluxo de entrada e saída dos materiais dentro do reator.

4.3.2 Cálculo do fluxo dos gases de saída

$$F_G = F_A + F_{ar} - (F_{BP} + F_{BL} + F_C) \quad (\text{Eq.23})$$

4.3.3 Balanço de energia

$$F_A * PCS_A + E_c = F_{BP} * PCS_{BP} + F_{BL} * PCS_{BL} + F_C * PCS_C + F_G * PCS_G \quad (\text{Eq.24})$$

Onde:

E_c : Energia consumida durante o processo;

PCS_i : Poder Calorífico Superior do componente i ;

4.3.4 Cálculo dos rendimentos dos produtos

$$\text{Bio-óleo pesado: } X_{BP} = \frac{F_{BP}}{F_A} * 100 \quad (\text{Eq.25})$$

$$\text{Bio-óleo leve: } X_{BL} = \frac{F_{BL}}{F_A} * 100 \quad (\text{Eq.26})$$

$$\text{Carvão: } X_C = \frac{FC}{FA} * 100 \quad (\text{Eq.27})$$

$$\text{Gases: } X_G = \frac{FG}{FA} * 100 \quad (\text{Eq.28})$$

4.3.5 Eficiência energética de cada produto

$$\text{Bio-óleo pesado: } X_{BP} = \frac{FB*PCSB}{FA*PCSA} * 100 \quad (\text{Eq.29})$$

$$\text{Bio-óleo leve: } X_{BL} = \frac{FBl*PCSB_l}{FA*PCSA} * 100 \quad (\text{Eq.30})$$

$$\text{Carvão: } X_C = \frac{FC*PCSC}{FA*PCSA} * 100 \quad (\text{Eq.31})$$

$$\text{Gases: } X_G = \frac{FG*PCSG}{FA*PCSA} * 100 \quad (\text{Eq.32})$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

5.1.1 Análise imediata

5.1.1.1 Teor de umidade

Após a realização dos procedimentos pré-determinados, a massa da mostra foi pesada e calculado o teor de cinzas do bagaço.

Obtendo 0,4081g de peso final da amostra, que equivale aproximadamente a 82% da massa inicial. A partir deste dado, calcula-se que o teor de umidade apresentado pela amostra é de 18,38%, conforme a tabela 13 a seguir:

Tabela 13. Determinação do teor de umidade da amostra (T.U)

Amostra	Massa inicial(g)	Massa final (g)	T.U Amostra (%)
Bagaço	0,5	0,4081	18,38%

O teor de umidade geralmente encontrado no bagaço da cana-de-açúcar após o processo de extração da sacarose (moagem) se encontra em um intervalo de 47 a 52% de umidade, sendo que as indústrias adotam o valor padrão de 50% para efeitos de balanço de massas e é com este parâmetro que é realizado a combustão nos geradores de vapor nas usinas. Este valor de 50% de umidade está intensamente ligado à umidade do bagaço logo após a moagem, podendo variar conforme suas condições de transporte e armazenamento. Ao ser extraído, o bagaço perde para o ambiente uma porcentagem significativa de umidade, levando-o, assim, a uma redução perceptível na sua massa em relação ao seu valor inicial.

Outro fator que leva a perda de umidade contida no bagaço são os processos físicos de moagem e trituração, podendo levar a baixos valores de umidade. Assim, a umidade das amostras de bagaço não segue um padrão determinístico, variando conforme as condições de transporte, armazenamento e ambientais. Para exemplificar tal variabilidade, a Tabela 14 mostra valores de umidade à base seca encontrada no bagaço da cana por algumas referências.

Tabela 14. Teor de umidade a base seca

Referência	Teor de umidade a base seca (%)
Nassar, 1996	7,6
Manyà e Arauzo, 2008	2,2
Resende, 2003	9,4
Lenço, 2010	7,3

Na mostra analisada neste trabalho o valor encontrado de 18,38 % está 31,62% menor do que o considerado pelas usinas, fato que se justifica pela perda inicial de umidade para o

ambiente, principalmente pelo processo de trituração e peneiração da biomassa. Vale lembrar que as variações do clima e o tempo de exposição da matéria a diversos ambientes podem influenciar diretamente no valor do teor de umidade da amostra.

5.1.1.2 Teor de voláteis

A massa final apresentada pelo conjunto (amostra + cadinho) após a calcinação foi de 29,9594g. Sendo a massa inicial do conjunto igual a 30,3821g, então o teor de voláteis apresentado na amostra será de 84,54%, de acordo com os dados que seguem na tabela 15:

Tabela 15. Determinação do teor de voláteis da amostra

Amostra (Base seca)	Massa inicial (Cadinho+Bagaço)	Massa final (Cadinho + Bagaço)	Teor de voláteis (%)
Bagaço	30,3821 g	29,9594 g	84,54

O teor de voláteis descrito na amostra se aproxima da média encontrada por Lenço (2010), de 84,51%. Esta quantidade poderá variar de região para região, pois dependerá das condições de plantio da cana.

5.1.1.3 Teor de cinzas

O teor de cinzas medido no experimento foi baseado na medição da massa do cadinho e na massa final do cadinho acrescido da amostra calcinada. Sendo a massa do cadinho igual a 34,3312g e do conjunto (cadinho+amostra) após a calcinação de 34,5002g. Então, conforme a Tabela 16, o teor de cinzas da amostra será de 3,38%

Tabela 16. Determinação do teor de cinzas

Amostra	Massa do cadinho	Massa do conjunto (cadinho+amostra calcinada)	Teor de cinzas
Bagaço	34,3312 g	34,5002 g	3,38%

Conforme os dados apresentados, o teor de cinzas encontrado é 0,94% a mais do que a média descrita por outras referências. Poderá ser justificado devido a vários fatores como por exemplo: as condições de plantio e colheita da cana; os equipamentos utilizados na moagem; a forma de armazenamento do bagaço e vários outros fatores que poderão agregar à matéria elementos geradores de cinzas. Uma quantidade de cinzas muito alta no bagaço da cana influenciará diretamente no poder calorífico do biocombustível a ser produzido, fato que deverá ser compensando pelo teor de voláteis encontrado na amostra (84,54 %).

5.1.1.4 Teor de carbono fixo

Após a determinação do teor de cinzas e do teor de materiais de voláteis pode-se realizar o cálculo do teor de carbono fixo a partir do seguinte raciocínio:

Sendo,

CF = Teor de carbono fixo;

CZ = Teor de cinzas = 3,38%;

MV = Teor de materiais voláteis = 84,54%.

Substituindo estes valores na Equação 17:

$$CF = 100 - (3,38 + 84,54) \quad (\text{Eq. 17})$$

$$CF = 12,08\%$$

O teor de carbono fixo encontrado no bagaço está diretamente ligado à formação de carvão produzido no final da reação e influenciará significativamente no poder calorífico superior da biomassa.

5.1.2 Análise elementar

Com a técnica de microanálise elementar através da utilização do analisador CHN/S da Perkin Elmer, foi possível verificar as quantidades percentuais de carbono (%C), hidrogênio (%H), nitrogênio (%N), enxofre (%S) e oxigênio (%O). Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 17. O teor de cinzas apresentado na tabela foi extraído do resultado da análise imediata e o teor de oxigênio calculado através de: $\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%Cinzas)$.

Tabela 17. Análise elementar da amostra

Amostra (Base seca)	Carbono %	Hidrogênio %	Nitrogênio %	Enxofre %	Oxigênio%	Cinzas %
Bagaço	45,57	5,57	0,305	0,04	45,135	3,38

Com base nas referências descritas neste trabalho, percebe-se que os valores experimentais apresentados para análise elementar da amostra condizem com os valores teóricos e assim, de acordo com os teores de C, H, N, S, O e cinzas, poderá se estabelecer o poder calorífico através da equação proposta por Channiwala e Parikh e Dermirbas (1997).

5.1.3 Análise termogravimétrica

A partir da análise de uma amostra de 1,815310g, foram levantadas através do equipamento DTG-60, os dados das curvas TG e DTA e através do programa gnuplot foram construídas suas respectivas curvas, conforme figura 38.

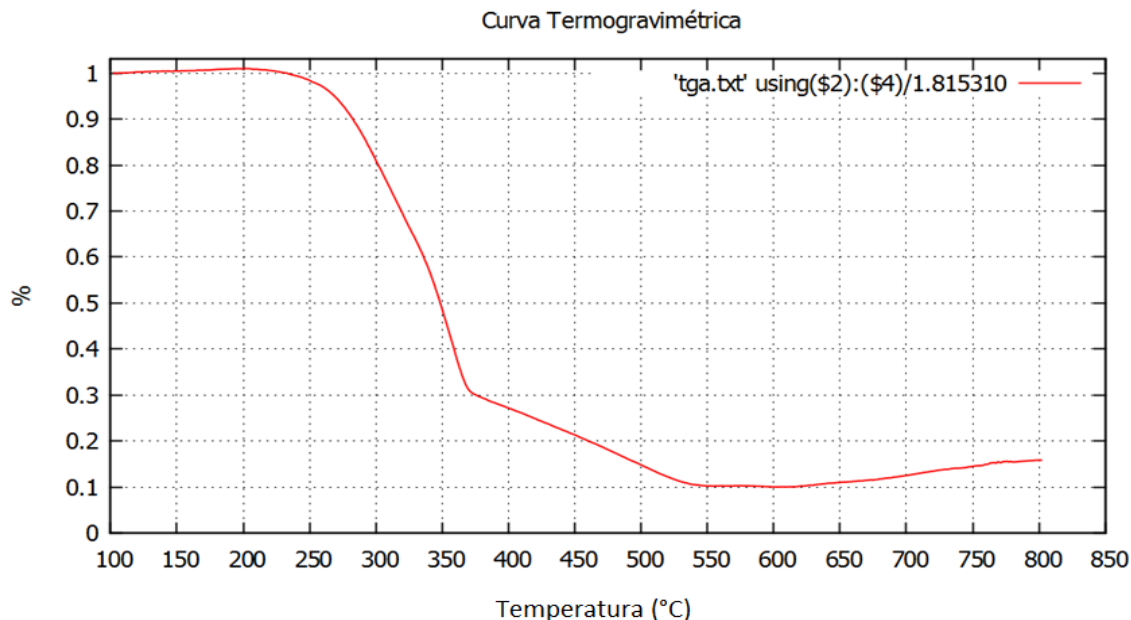


Figura 38. Curva termogravimétrica do bagaço da cana-de-açúcar

Na curva TG, verifica-se uma elevada perda entre a faixa de temperatura de 250 a 550°C referente à decomposição da matéria orgânica. O primeiro estágio de perda mássica da amostra equivalente a 70% corresponde à degradação da holocelulose (hemicelulose + celulose) de forma que, entre as temperaturas 250 a 340° ocorre predominantemente a decomposição de hemicelulose e, entre 340 – 370°C haverá decomposição, principalmente da celulose e por parte da lignina. A decomposição da lignina ocorrerá na faixa da temperatura de 370 a 550°C. Devido às reações serem bastante complexas, seria um erro dizer que a decomposição de cada material orgânico ocorre somente nas faixas de determinadas temperaturas, pois existe degradação de celulose, hemicelulose e lignina em outras temperaturas. Em um estudo realizado por Heikkinen *et al.*, a análise térmica de *pinus* comprovou através do levantamento das curvas de DTG e TG, que a lignina e a hemicelulose começam a decompor em temperaturas mais baixas do que a celulose, sendo que a lignina tem uma maior escala de temperatura, ou seja, degradando-se desde o início do processo.

Alguns autores descrevem faixas de degradação semelhantes a essas apresentadas, como por exemplo: Corradini *et al.*, em um estudo da estabilidade térmica de fibras de algodão, onde mencionam que a lignina se degrada entre 200 e 550°C, a celulose na faixa de temperatura de 310 a 360°C e a hemicelulose no intervalo de 240 a 310°C.

Outro estudo que serve como base de comparação para as faixas das temperaturas analisadas é de Seye *et al.*, onde foi estudada a decomposição de quatro tipos de biomassas (bagaço e palha da cana-de-açúcar, resíduos de madeira e capim elefante) e demonstrado sua relação com a taxa de aquecimento do processo. A partir deste estudo, eles evidenciaram três zonas de perda mássica, sendo a primeira em torno de 100°C, referente à eliminação da água, enquanto que a segunda (200-350°) e a terceira (350-500°C) correspondendo à degradação da matéria orgânica. De acordo com Moacy *et al.*, em seu estudo sobre as condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica, foi identificado que nas faixas de temperaturas entre 275 e 305°C há a decomposição da hemicelulose, entre 300 e 325°C a decomposição da celulose e acima de 400°C da lignina.

A variação nas faixas de temperatura para decomposição do material orgânico é justificada pelas diferenças nas condições e parâmetros reacionais estabelecidos nos experimentos citados, pela origem da biomassa analisada e por diversos fatores químicos e físicos que interagem com a estrutura molecular dos elementos lignocelulósicos.

A curva térmica diferencial mostra as regiões que houve reações endotérmicas ou exotérmicas. Como a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina são reações exotérmicas, as curvas analisadas terão picos ascendentes, correspondendo à decomposição dos materiais orgânicos.

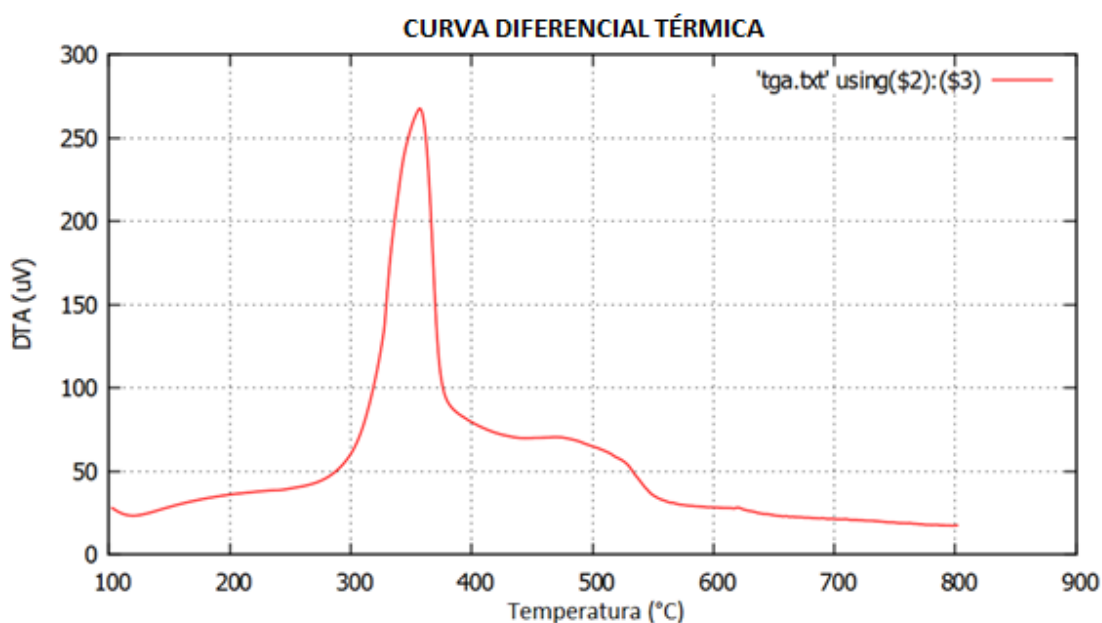


Figura 39. Curva diferencial térmica do bagaço da cana-de-açúcar

A curva diferencial térmica do material, figura 39, mostra dois picos bem evidenciados. O primeiro pico, com maior acentuação, refere-se às reações exotérmicas ocorridas devido a decomposição da maior parte da amostra (70%) referente a degradação da

hemicelulose e celulose. Em seguida, tem-se uma pequena elevação no gráfico correspondendo à quebra das ligações da lignina. O pico mais alto da curva expressa o alto grau exotérmico do processo de degradação da hemicelulose e da celulose, onde varias ligações são quebradas e outras são formadas de forma que a exotermia da formação de novas ligações se sobrepõem em relação à endotermia da quebra de ligações. Para degradação dessas moléculas é necessário pouco fornecimento de calor se comparado à degradação da lignina, pois está necessita de grande absorção de energia possuindo uma característica mais endotérmica, conforme curva diferencial térmica.

Conclui-se que as análises de TG e DTA são fundamentais para identificar as zonas de degradação do material lignocelulósico e aferir as quantidades aproximadas dos constituintes do material.

5.1.4 Poder calorífico superior

Através dos dados coletados pela análise imediata e pela análise elementar, foi possível estabelecer o poder calorífico do bagaço da cana através das equações propostas por Channiwala e Parikh (utilizando a análise elementar) e Dermirbas (utilizando a análise imediata).

Devido aos teores de C, H, N, S, O e C estarem nos limites estabelecidos por Channiwala e Parikh, assim pôde-se calcular o PCS conforme o raciocínio abaixo:

Sendo,

$$\% \text{ C} = 45,57 \%;$$

$$\% \text{ H} = 5,57 \%;$$

$$\% \text{ N} = 0,305 \%;$$

$$\% \text{ S} = 0,04 \%;$$

$$\% \text{ O} = 45,135 \%;$$

$$\% \text{ Cinzas (A)} = 3,38 \%$$

Substituindo os valores em:

$$\text{PCS}_E = 0,3491 \text{ C} + 1,1783 \text{ H} - 0,1034 \text{ O} - 0,0151 \text{ N} - 0,0211 \text{ A} + 0,1005 \text{ S}$$

Onde,

PCS_E : Poder calorífico superior a partir da análise elementar;

Então:

$$PCS_E = 0,3491*45,57 + 1,1783*5,57 - 0,1034*45,135 - 0,0151*0,305 - 0,0211*3,38 + 0,1005*0,05$$

$$PCS_E = 17,7338 \text{ MJ/Kg}$$

Após realizando o cálculo a partir da análise elementar será calculado o PCS utilizando a análise imediata da biomassa, conforme a tabela 18.

Tabela 18. Teor de voláteis e de carbono fixo da amostra

Amostra	Voláteis % (V)	Carbono Fixo % (FC)
Bagaço	84,54	12,08

Substituindo os valores de V e FC em:

$$PCS_I = 0,312(FC) + 0,1534(VM)$$

Onde:

PCS_I = Poder calorífico superior a partir da análise imediata;

Então:

$$PCS = 0,312*12,08 + 0,1534*84,54$$

$$PCS = 16,7373 \text{ MJ/Kg}$$

A partir dos valores obtidos com os cálculos do PCS_E e PCS_I , poderá se estabelecer uma média aritmética de forma que o valor encontrado será aproximadamente o valor real do poder calorífico da amostra analisada. Sendo assim, calcula-se:

$$PCS_A = (PCS_E + PCS_I) / 2 \quad (\text{Eq. 33})$$

Onde:

PCS_A = Poder calorífico superior aproximado;

Então:

$$PCS_A = (17,7338 + 16,7373) / 2$$

$$PCS_A = 17,2356 \text{ MJ/ Kg}$$

O resultado do PCS_A foi próximo ao encontrado por SAIDUR, *et al.*, 2011, de 17,33 MJ/Kg, e está muito próxima a média estabelecida por diversas referências. Assim, servirá como base para o cálculo do balanço de energia no processo de pirólise.

5.1.5 Teor de lignina

A partir do método descrito para se realizar a separação da lignina insolúvel da biomassa, a solução formada após a finalização da reação foi filtrada em um cadinho de filtragem e o conjunto (Cadinho + lignina insolúvel retida no cadinho) levado a estufa de secagem para retirada da umidade e depois observada a massa final do conjunto.

O peso do cadinho filtrante foi determinado previamente antes da filtragem, tendo uma massa igual a 43,0934g. Após a filtragem, o conjunto foi pesado e a massa obtida foi 43,1922g. Sendo a quantidade da amostra inicial de 0,5g, então se calcula o teor de lignina insolúvel conforme o raciocínio abaixo:

Sendo,

$$M2 = 43,1922g$$

$$M1 = 43,0934g$$

$$M = 0,5g$$

Então,

$$\text{Lig}_s = \frac{M2 - M1}{M} * 100\%$$

$$\text{Lig}_s = \frac{43,1922 - 43,0934}{0,5} * 100\%$$

$$\text{Lig}_s = 19,76 \%$$

5.1.5.1 Teor de lignina solúvel

Através do espectrofotômetro, com um comprimento de onda de 205 nm, foi determinado o teor de lignina solúvel, com o auxílio da equação 21. O teor de lignina encontrado na solução remanescente da filtragem foi de 1,88%, de forma que o teor total de lignina encontrado na amostra foi de 21,64 %, conforme mostrado na tabela 19.

Tabela 19. Teor de lignina da amostra

Amostra	Teor de lignina solúvel	Teor de lignina insolúvel	Teor total de lignina
Bagaço	1,88%	19,76%	21,64%

A partir destes dados e com teor cinzas já determinado é possível inferir que a soma das quantidades de celulose e hemicelulose representa aproximadamente 74,98% da massa total da amostra, conforme o raciocínio abaixo.

$$\% \text{Holocelulose} = 100 - \% \text{lignina} - \% \text{cinzas}$$

$$\% \text{Holocelulose} = 100 - 21,64 - 3,38$$

$$\% \text{Holocelulose} = 74,98$$

O teor de holocelulose atestado pela quantidade de lignina presente no bagaço se encontra próximo ao valor encontrado pela análise TG, pois a curva revela que 70% da amostra foi degradada na faixa de temperatura de 250 a 370°C, correspondendo a decomposição da celulose e hemicelulose. Como as reações de degradação da matéria orgânica possuem extrema complexidade, pode-se inferir que em outros estágios de temperatura ocorreram degradação da matéria, correspondendo ao valor de 4,98%, não identificado na análise de TG do bagaço.

É possível concluir com a análise de TG e do teor de lignina que, mais de 4% de holocelulose se degrada em faixas de temperaturas diferentes das determinadas na secção 6.1.3 e por diversas referências, atestando assim, a dificuldade de se estabelecer exatamente a faixa de decomposição dos componentes da material orgânico.

5.2 BALANÇO DE MASSA E ENERGIA

O balanço de massa para determinação do fluxo mássico foi calculado de forma teórica baseando-se na entrada de matéria que será pirolisada (correspondendo à capacidade de processamento da planta de 20 Kg/h) e nos valores percentuais de produção de carvão, bio-óleo e gás que são determinados teoricamente para pirólise rápida do bagaço da cana-de-açúcar, correspondendo a 12, 75 e 13% respectivamente.

A Tabela 20 mostra as vazões mássicas de entrada e saída de biomassa e os respectivos produtos de pirólise, enumerados no diagrama de fluxo da Figura 38.

Tabela 20. Vazões mássicas de entrada e saída.

Linha	Fluxo mássico (Kg/h)	Estado da matéria	Linha	Fluxo mássico (Kg/h)	Estado da matéria	Linha	Fluxo mássico (Kg/h)	Estado da matéria
1	20	Sólido	4	20,2	Gases + condensáveis	7	2,6	Gases não condensáveis
2	22,6	Gases+ condensáveis+sólidos	5	7,5	Líquido (Bio-óleo leve)	8	2,6	Gases
3	21,4	Gases+ condensáveis+sólidos	6	7,5	Líquido (Bio-óleo Pesado)	9	2,4	Sólido (Carvão vegetal)

Observa-se que no separador de bio-óleo são obtidos dois fluxos de corrente na saída que transportarão a mesma quantidade de carga produzida pela reação, obtendo dois tipos de bio-óleo, um pesado e outro mais leve, com o mesmo rendimento de produção. Na vazão representada no ponto 9 ocorre a retirada total das frações sólidas do fluxo. A partir destes dados é possível realizar os balanços de massa e energia da planta.

Para o balanço de energia é necessário determinar primeiramente os valores de poder calorífico superiores as do bio-óleo, carvão e dos gases formados no processo de pirólise rápida.

Na planta de pirólise utilizada são produzidos dois tipos de bio-óleo, um mais leve, com menor poder calorífico e outro mais pesado, com maior poder calorífico. O PCS do bio-

óleo leve foi estabelecido através do menor valor encontrado por Saidur et al. equivalente a 16 MJ/Kg e do bio-óleo pesado a 19 MJ/Kg.

O PCS do carvão foi calculado a partir da análise imediata realizada por Mesa, em 2011, em seu estudo sobre o processamento do bagaço da cana tradicional sem nenhum pré-processamento catalítico ou tratamento diferenciado. Os valores da análise imediata estão descritos na Tabela 21.

Tabela 21. Análise imediata do carvão

Produto	Parâmetros	%
Carvão	Voláteis	31,53
	Carbono fixo	47,51
	Cinzas	18,51

Fonte: adaptado MESA, 2011.

Com os valores da análise imediata e através da equação proposta por Dermirbas (1997), calcula-se o poder calorífico do carvão vegetal conforme o raciocínio abaixo:

$$PCS = 0,312(CF) + 0,1534(MV)$$

$$PCS = 0,312 \cdot 47,51 + 0,1534 \cdot 31,53$$

$$PCS = 19,66 \text{ MJ/kg}$$

Outro ponto importante para se considerar no balanço de energia é o consumo elétrico gasto na planta de pirólise. A Tabela 22 mostra a potência de cada equipamento e a energia consumida pelo sistema constituído por motores, câmara de combustão e outros equipamentos envolvidos no processo.

Tabela 22. Energia consumida no sistema pelos equipamentos de operação

Energia consumida no sistema	Consumo (kW)
Motor do soprador	0,38
Motor da rosca de alimentação	0,38
Motor do recuperador	0,38
Silo de Alimentação	0,31
Câmara de Combustão	1,64
Energia total do sistema	3,09 KW/h

Fonte: Retirada de MESA, 2011.

Através do balanço de energia descrito pela Equação 24, foi calculado o poder calorífico da fração gasosa dos produtos formados pela pirólise rápida: (Considerando a energia introduzida no sistema $E_c = 11.12 \text{ MJ/h}$)

$$F_A * PCS_A + E_c = F_{BP} * PCS_{BP} + F_{BL} * PCS_{BL} + F_C * PCS_C + F_G * PCS_G$$

$$PCS_G = \frac{F_A * PCS_A + E_c - F_{BL} * PCS_{BL} - F_{BP} * PCS_{BP} - F_C * PCS_C}{F_G}$$

$$PCS_G = \frac{20 * 17.2356 + 11.12 - 7.5 * 16 - 7.5 * 19 - 2.4 * 19.66}{2.6}$$

$$PCS_G = 17,75 \text{ MJ/h}$$

Com os valores das vazões mássicas e do poder calorífico dos elementos envolvidos na reação é possível apresentar através da Tabela 23, o balanço de massa e energia para pirólise rápida do bagaço da cana de açúcar visto pelo reator

Tabela 23. Balanço de massa e energia no reator.

	Vazão (Kg/h)	PCS (MJ/Kg)
Biomassa alimentada (F_A)	20	17,2356
Ar de fluidização (F_{ar})	10	###
Bio-óleo pesado (F_{BP})	7,5	19
Bio-óleo leve (F_{BL})	7,5	16
Carvão (F_C)	2,4	19,66
Gases da pirólise (F_G)	2,6	17,75

Na Tabela 24 são apresentados os rendimentos mássicos dos produtos líquidos, sólidos e gasosos em porcentagem.

Tabela 24. Rendimento mássico dos produtos.

Produtos	Rendimento mássico (%)
Bio-óleo Xb	75
Carvão Xc	12
Gases da pirólise Xg	13

Fonte: Adaptado CORTEZ, 2008

Para o cálculo dos rendimentos energéticos foi considerada a energia primária como:

$$EP = F_A * PCS_A$$

$$EP = 20 * 17,2356$$

$$EP = 344,71 \text{ MJ/h}$$

Onde:

EP: Energia primária (É a energia contida na biomassa que irá alimentar o reator);

F_A : Vazão da biomassa alimentada;

PCS_A : Poder calorífico superior aproximado do bagaço.

Calculado a energia primária poderá se obter os valores dos rendimentos energéticos esperados a partir das equações de eficiência energética (Equações 29, 30, 31 e 32). A tabela 25 apresenta os rendimentos energéticos de cada produto da pirólise rápida em relação à energia primária.

Tabela 25. Rendimento energético dos produtos

Produtos	Energia contida nos produtos (MJ/h)	Rendimento energético (Base energia primária), %
Bio-óleo Pesado	142,5	41,33
Bio-óleo Leve	120	34,81
Carvão	47,18	13,69
Gases	46,15	13,38

Analisando a produtividade por hectare plantado de cana-de-açúcar no Brasil de 70,29 ton/ha (CONAB, 2012) e, levando em consideração o valor típico adotado por LENÇO da composição da cana constituída por 12% de Fibras e 87% de frações líquidas, poderá se calcular a energia obtida através do processo de pirólise por hectare plantado:

Sendo,

M= Massa de cana-de-açúcar por hectare (Kg/ha);

Q_{BC} = Quantidade de bagaço extraído da cana (Kg/ha);

Q_B = Quantidade total de Bio-óleo obtido através do processo de pirólise (Kg/ha);

E_B =Energia produzida contida no bio-óleo (MJ/ha);

PCS_m = Poder calorífico médio para o bio-óleo = 18 MJ/Kg.

$$Q_{BC} = M * 0.12$$

$$Q_{BC} = 70290 * 0.12$$

$$\mathbf{Q_{BC} = 8434,8 \text{ Kg/ha}}$$

$$Q_B = Q_{BC} * 0.75$$

$$Q_B = 84348 * 0.75$$

$$\mathbf{Q_B = 6326,1 \text{ Kg/ha}}$$

$$E_B = Q_B * PCS_m$$

$$E_B = 6326.1 * 18$$

$$\mathbf{E_B = 113869,8 \text{ MJ/ha}}$$

Com adoção do processo termoquímico de pirólise rápida em grandes escalas e a nível nacional, pode-se aferir que por cada hectare plantado se produziria no Brasil 6326,1 Kg de bio-óleo, equivalendo aproximadamente a 113869,8 MJ/ha. Isso seria equivalente a um acréscimo de 62,8% na produção de biocombustíveis, derivados da cana-de-açúcar, na matriz energética brasileira.

A produção do bio-óleo tem grande vantagem em frente a outros biocombustíveis devido a sua diversidade de utilização, pois a partir dele é possível a produção de vários outros produtos

6. CONCLUSÃO

Com a realização experimental da análise do bagaço e os cálculos para o dimensionamento dos rendimentos mássicos e energéticos foi verificado o grande potencial de produção de biocombustível oferecido pela biomassa.

Através da análise imediata e elementar do bagaço da cana verificou-se um poder calorífico de 17.2356 MJ/Kg, sendo um valor significativo para a produção de energia, seja de forma térmica em usinas termelétricas, ou de forma química nas indústrias sucroalcooleiras de segunda geração. Outro dado importante na análise da biomassa foi o valor encontrado de lignina na amostra de 21.64%. Pois este valor determina a quantidade de holocelulose presente na amostra das quais são responsáveis pela maior parte do bio-óleo produzido na reação. O teor de holocelulose verificado na amostra foi de 74.98%.

Com base nos valores teóricos de rendimento mássico de carvão (12%), bio-óleo (75%) e gás (13%) na reação de pirólise rápida, conclui-se que os rendimentos energéticos dos produtos com relação ao poder calorífico apresentado pela biomassa foram de 41.33% para frações de bio-óleo pesado, 34.81% para frações de bio-óleo leve, 13.69% para frações de carvão e 13.38% para frações de gases de pirólise.

O poder calorífico superior médio do bio-óleo encontrado nas referências citadas neste trabalho é de 18MJ/Kg, sendo um valor significativo para o mercado energético, podendo representar uma grande e eficiente alternativa para produção de biocombustíveis, pois se o processo de pirólise rápida, com plantas similares a PPR-20, fosse implantado em grande escala na produção energética nacional, se produziria no Brasil 6326.1 Kg de bio-óleo por hectare de cana-de-açúcar, equivalendo a 113869.8 MJ/ha, ou seja, no mercado energético com a utilização desse insumo agrícola, além na energia fornecida pela produção de álcool através do caldo da cana, se teria adicionalmente a produção de mais 113869.8 MJ por hectare plantado com o reaproveitamento do bagaço da cana.

Para produção de biocombustíveis a partir do bagaço da cana-de-açúcar, o processo de pirólise se mostra com grande potencial de desenvolvimento, pois os produtos formados por esta reação poderão substituir futuramente os combustíveis de origem fóssil, contribuindo para sustentabilidade do meio ambiente e desenvolvimento do mercado energético.

Infelizmente, a utilização direta do bio-óleo como combustível ainda apresenta alguns problemas como: sua baixa volatilidade, alta viscosidade e corrosividade, tornando-o tecnicamente inviável no funcionamento de motores a combustão interna. Visto isto, várias pesquisas se direcionam para a melhoria do biocombustível, desenvolvendo projetos que: extraiam do bio-óleo outros hidrocarbonetos de elevado valor energético; diminuam sua

acidez; aumente os seus rendimentos nas plantas de produção e vários outros que visam o “up-grade” desse produto.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALMEIDA, Marlon Brando Bezerra. **Dissertação de Mestrado**. Universidade federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro. Brasil. março 2008.

AIRES, R. D. et al, **Pirólise**. III Fórum de Estudos Contábeis. Rio Claro, SP. Faculdades Integradas Claretianas, 2003.

BRASIL, Newton Paterman. **Apostila de co-geração**. Rio de Janeiro, RJ: UFF, Curso de Engenharia de Equipamentos, 2005.

BRASIL. Decreto-lei n. 76.593, de 14 de novembro de 1975. Institui o Programa Nacional do Alcool e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, Brasil, 14 de novembro de 1975.

BRASIL. Portaria n.105, de 28 de fevereiro 2013. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, Brasil, 28 de fevereiro de 2013.

BRUM, S. S. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2010.

CARDOSO, Bruno Monteiro. **Projeto de Graduação**. Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Escola Politécnica. Rio de Janeiro. Brasil. 2012.

CHOI, Hang Seok. et al. Renewable Energy: Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. *corea*, 25 de Set. 2011.

CORRADINI, E.; Teixeira, E. M.; Paladin, P. D.; Agnelli, J. A.; Silva, O. R. R. F.; Mattoso, L. H. C.; **J. Therm. Anal. Cal.** **2009**, 97, 415.

CORTEZ, Augusto Barbosa, et al. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

DA SILVA, Flavia Martins; DE LACERDA, Paulo Sérgio Bergo; JUNIOR, Joel Jones. Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 103-110, 2005.

EPE. **Balanco Energético Nacional 2012-Ano base 2011**: Resultados preliminares. Rio de Janeiro, RJ: Editora Grupojam, 2012.

FERNANDES, A. J. **Manual da cana-de-açúcar**. Piracicaba: Livrocere, 1984. 196 p.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de soja—taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005

FIGUEIREDO, Cristina B. et al. Os impactos sociais dos biocombustíveis. In: CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 5., 2009, Niterói. **Artigo**. Niterói, SP. 2009. p. 2-12.

FOELKEL, Celso. **O Eucalipto como combustível**. Disponível em: http://www.celsofoelkel.com.br/arquivos_Navarro/eucalipto/parte2/36%20%20O%20Eucalipto%20como%20Combust%EDvel.pdf. Acessado em: 05 de julho de 2013.

- FONTES, Lúcio Ângelo de Oliveira. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Brasil, maio 2011.
- GOMES, Marcel dos Santos. **Trabalho de Graduação**. Faculdade de Tecnologia de Araçatuba. São Paulo, Brasil, 2010.
- GOLDEMBERG, José; VILLANUEVA, Luz Dondero. **Energia, meio ambiente e desenvolvimento**. Edusp, 1998.
- HEIKKINEN, J. M.; **J. Anal. Appl. Pyrolysis** **2004**, 71, 883.
- HENRIQUES, João. A história do petróleo e os fundamentos de uma crise energética. **Clubeinvest**, Lisboa, 16 mar. 2003. Disponível em: <[HTTP://www.clubeinvest.com/bolsa/show_futures_technical_analysis.php?id=148](http://www.clubeinvest.com/bolsa/show_futures_technical_analysis.php?id=148)>. Acesso em: 29 abr. 2013.
- IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Rio de Janeiro, abr. 2013. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201303.pdf. Acesso em: 7 de maio de 2013.
- IEA- International Energy Agency. Sustainable Production of Second. **Generation Biofuels: potential and perspectives in major economies and developing countries**. Information paper. OECD/IEA, Paris, 2010
- KUMAR, R.; Singh, S.; Singh, O.V. **J Ind Microbiol Biotechnol** **2008**, 35, 377.
- LENÇO, Paulo César. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas. São paulo, Brasil, 26 de ago. 2010.
- LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, 2009.
- LORA, Electo Eduardo Silva; NASCIMENTO, Marco Antônio Rosa. **Geração Termelétrica: Planejamento, Projetos e Operação**. Editora interciência, 2004.
- MESA, Liena del Rosario Marin. **Tese. Universidade**.Campinas, SP, 2011.
- MOACYR, L. *et al.* Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.
- MOHAN, D.;PITTMAN, C. U.;STEELE, P. H. **Pyrolysis of Wood/Biomass for Biooil: A Critical Review**. 20: 848-889 p. 2006.
- NYKO, Diego, et al. **A corrida tecnológica pelos biocombustíveis de segunda geração: uma perspectiva comparada**. BNDS setorial, mai. 2010.
- OLIVEIRA, Carol. Produção de cana deve ultrapassar 650 milhões de toneladas. **Ministério da Agricultura**. 9 de abr. 2013. Disponível em:

<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/noticias/2013/04/producao-de-cana-deve-ultrapassar-650-milhoes-de-toneladas>. Acesso em: 7 mai. 2013.

PÉREZ, Juan Miguel Mesa. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, dez. 2004.

PETROBRÁS. **Biocombustíveis: 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado**. São Paulo: Newsday Consultoria, 2007.

PODESTÀ, Inez. Recuperação da produtividade da cana-de-açúcar é meta para 2013. **Ministério da Agricultura**. 21 de Dez. 2012. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/noticias/2012/12/recuperacao-da-produtividade-da-cana-de-acucar-e-meta-para-2013>. Acesso em: 7 mai. 2013.

POMPELI, Marcelo. F, et al . Crise energética mundial e o papel do Brasil na problemática de biocombustíveis. **Agronomía Colombiana**, v. 29, n. 2, p. 361-371, 2011.

RODRIGUES, J. P. **Tese de Doutorado**, Universidade de Brasília, Brasil, 2011.

SAIDUR, R. et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews: A review on biomass as a fuel for boilers. **Elsevier**, v. 15, p. 2262–2289, 2011.

SAMANIEGO, Manuel Raul Pelaez. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

SÁNCHEZ, Caio Glauco. **Tecnologia da Gaseificação (Apostila)**. Campinas, SP: UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica, 1994.

SEYE, O.; Cortez, L. A. B.; Gomez, E. O.; Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos, em **Proceedings of the 3º Encontro de Energia no Meio Rural, 2000**, Campinas, Brasil, 2003. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200022&lng=en&nrm=iso, acessada em Maio 2009.

SOUZA, Zilmar José de; AZEVEDO, Paulo Furquim de. Geração de energia elétrica excedente no setor sucroalcooleiro: um estudo a partir das usinas paulistas. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 44, n. 2, p. 179-199, 2006.

VELDEN, M. V.; Baeyens, J.; Brems, A.; Janssens, B.; Dewil, R. **Renewable Energy** 2010, v. 35, p. 232, 2010.

XIAO, Ruirui; YANG, Wei. Renewable and Sustainable Energy Reviews: Influence of temperature on organic structure of biomass pyrolysis products. **Renewable Energy**. v. 50, p. 136-141, 2013.

ZHANG, Suping et al. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 5, p. 545-550, 2005.

